

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-521972

(P2001-521972A)

(43)公表日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(51)Int.Cl.  
C 09 C 1/56  
B 41 J 2/01  
B 41 M 5/00  
C 08 J 3/12  
3/215

識別記号

F I  
C 09 C 1/56  
B 41 M 5/00  
C 08 J 3/12  
3/215  
C 08 L 101/02

テマコード (参考)  
2 C 05 6  
E 2 H 00 5  
2 H 08 6  
4 F 07 0  
4 J 00 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-519040(P2000-519040)  
(86) (22)出願日 平成10年10月29日(1998.10.29)  
(85)翻訳文提出日 平成12年5月1日(2000.5.1)  
(86)国際出願番号 PCT/US98/22838  
(87)国際公開番号 WO99/23174  
(87)国際公開日 平成11年5月14日(1999.5.14)  
(31)優先権主張番号 08/962,244  
(32)優先日 平成9年10月31日(1997.10.31)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 08/968,299  
(32)優先日 平成9年11月12日(1997.11.12)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 キャボット コーポレイション  
CABOT CORPORATION  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
02109-1806, ボストン, ステイト スト  
リート 75  
(72)発明者 ホワイトハウス, ロバート エス.  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
02173, レキシントン, リード ストリ  
ート 159  
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結合した安定型フリーラジカルを持つ粒子、重合変性粒子、及びその製造方法

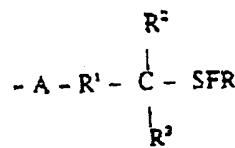
(57)【要約】

粒子が式中のAが芳香族またはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>が結合、アリーレン基、アルキレン基(i)、(i)、又は(iii)を表し(式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり)；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し(該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し)；SFRは安定したフリーラジカルを表す式(I)を有する結合基を持つ変性粒子を開示する。更に、式中のCoopAはSi含有基、Ti含有基、Cr含有基、又はZr含有基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NH<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NH<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup>(式中R<sup>10</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す)を表し；SFRが安定型フリーラジカルを表し；nが1ないし3いずれかの整数を表す式(I)を有する基が結合した変性粒子または凝集体も開示する。更に、結合した-SFRまたは-X-SFRを持つ変性粒子も開示する。ま

た、ポリマーが結合した変性粒子、並びに変性粒子製造方法についても開示する。

## 【特許請求の範囲】

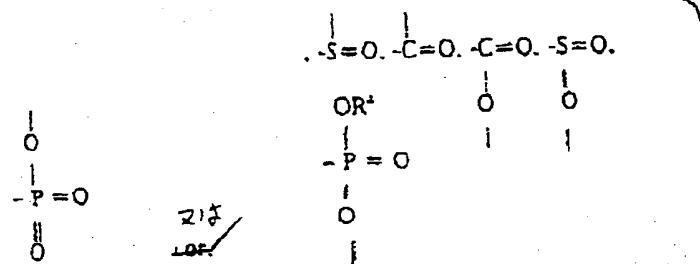
【請求項1】次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子：



(1)

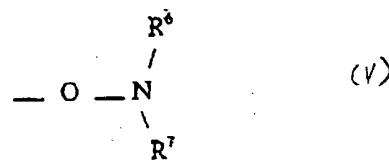
式中Aは少なくとも1つの芳香族基、又は少なくとも1つのアルキル基を表し；  
 $R^1$ は結合、アリーレン基、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-OR$   
 又は $-NR^4-$ 、  
 4、

~~(以下6化学式省略)~~を表し（該式中 $R^4$ はアルキルまたはアルキレ



ン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$ 及び $R^3$ は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$ 又は $-SR^5$ を表し（該 $R^5$ は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及びSFRは安定したフリーラジカルを表す。

【請求項2】該SFRが次式である請求項1の変性粒子：



(V)

又は、



(VI)

式中 $R^6$ 及び $R^7$ は同一または別々で良く、それぞれが置換型又は非置換型アル

キル又はシクロアルキル基を表し；またはR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は共に一つとなりシクロアルキル基を形成する；Ar<sup>2</sup>は芳香族基を表す。

【請求項3】該粒子がカーボン生成物、カーボン生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、またはその混合物である請求項1の変性粒子。

【請求項4】該粒子がグラファイト、ガラス質カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である請求項1の変性粒子。

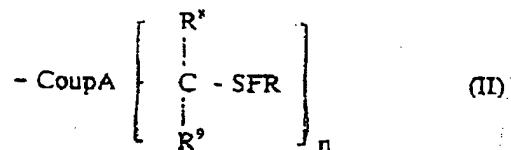
【請求項5】該粒子がカーボンブラックである請求項1の変性粒子。

【請求項6】該粒子が、シリコン含有種相を少なくとも1つ、及び炭素相を少なくとも1つ含む凝集体である請求項1の変性粒子。

【請求項7】該粒子が、金属含有種相を少なくとも1つ、及び位炭素相を少なくとも1つ含む凝集体である請求項1の変性粒子。

【請求項8】該SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項1の変性粒子。

【請求項9】a) 少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及びb) 該粒子または凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；



式中CoupAはSiを基本とする基、Tiを基本とする基、Crを基本とする基、又はZrを基本とする基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup>（式中R<sup>10</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す）を表し；SFRは安定型フリーラジカル、nは1ないし3いずれかの整数を表す。

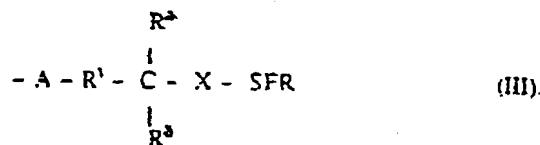
【請求項10】該金属含有種相がアルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネ

シウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合体を含む請求項9の変性粒子又は凝集体。

【請求項11】該SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項9の変性粒子または凝集体。

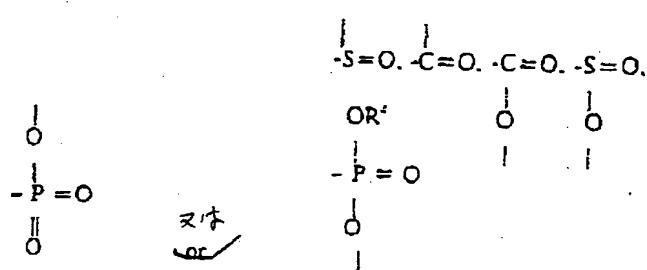
【請求項12】該粒子又は凝集体が、炭素相及び金属含有種相を含む凝集体、又は炭素相及びシリコン含有種相を含む凝集体である、請求項9の変性粒子又は凝集体。

【請求項13】次式の基が結合した粒子を含む変性粒子：



式中のAは少なくとも1つの芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

（以下6化学式省略）を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、ある



いはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>

を表し（該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及び SFR は安定したフリーラジカルを表し；そして X は少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されたポリマーを表す。

【請求項 14】該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、又はその混合体である、請求項 13 の変性粒子。

【請求項 15】該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項 13 の変性粒子。

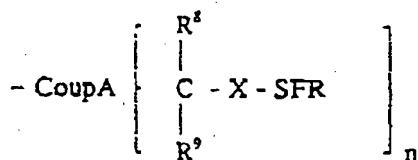
【請求項 16】該粒子が少なくとも 1 種類のシリコン含有種相及び少なくとも 1 種類の炭素相を含む凝集体である、請求項 13 の変性粒子。

【請求項 17】該粒子が少なくとも 1 種類の金属含有種相及び少なくとも 1 種類の炭素相を含む凝集体である、請求項 13 の変性粒子。

【請求項 18】該粒子がカーボンブラックである請求項 13 の変性粒子。

【請求項 19】該 SFR が 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項 13 の変性粒子または凝集体。

【請求項 20】a) 少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及び b) 該粒子または凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；



式中 CoupA は Si を基本とする基、Ti を基本とする基、Cr を基本とする基、又は Zr を基本とする基を表し； $R^8$  及び  $R^9$  は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^{10}$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$ 、または $-SR^{10}$ （式中  $R^{10}$  は同一または別々に水素、アルキル基、またはアリール

基を表す)を表し; SFRは安定型フリーラジカルを表し; Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表し; 又nは1ないし3いずれかの整数を表す。

【請求項21】該金属含有種相がアルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネシウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、テルル含有種相、バリウム含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合体を含む請求項20の変性粒子又は凝集体。

【請求項22】該粒子又は凝集体が、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、又は少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類のシリコン含有種相を含む凝集体である、請求項20の変性粒子又は凝集体。

【請求項23】該SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項20の変性粒子または凝集体。

【請求項24】-SFR基を含有する基が直接結合し、該-SFRが安定型フリーラジカルである粒子を含む変性粒子。

【請求項25】該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、又はその混合体である、請求項24の変性粒子。

【請求項26】該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項24の変性粒子。

【請求項27】該粒子がカーボンブラックである請求項24の変性粒子。

【請求項28】該SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項24の変性粒子または凝集体。

【請求項29】次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子：



式中、SFRは安定型フリーラジカルを表し、Xは該粒子に直接結合し、少なくとも1種類の重合可能モノマーより形成されたポリマーを表す。

【請求項30】該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、又はその混合体である、請求項29の変性粒子。

【請求項31】該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項29の変性粒子。

【請求項32】該粒子がカーボンブラックである請求項29の変性粒子。

【請求項33】該SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項29の変性粒子または凝集体。

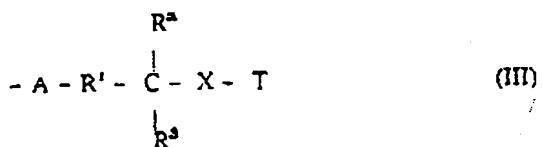
【請求項34】該重合可能なモノマーがビニル、又はジエン含有モノマーである請求項29の変性粒子。

【請求項35】結合したビニルまたはジエン置換芳香族基またはアリル基を持つ粒子を、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応せしめることを含む、請求項1の変性粒子の調製方法。

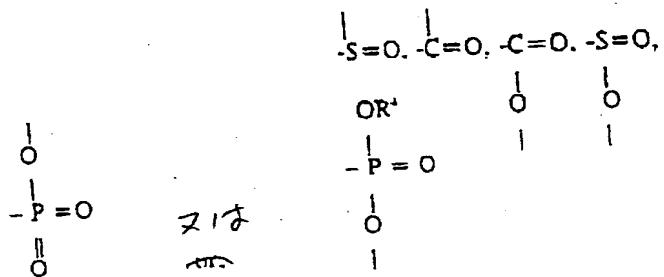
【請求項36】請求項1の変性粒子を、重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応せしめることを含む請求項13の変性粒子調製方法。

【請求項37】安定型フリーラジカルを粒子と共に80°C以上の温度に加熱することを含む、請求項24の変性粒子調製方法。

【請求項38】次式を持つ結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

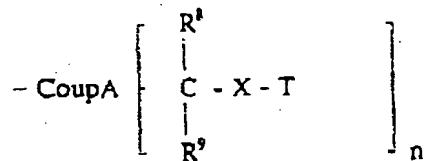


式中のAは少なくとも1種類の芳香族基あるいは少なくとも1種類のアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、



を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し；そしてTは停止成分を表す。

【請求項39】 a) 少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一種類の炭素相及び少なくとも一種類のシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及びb) 該粒子または凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；



式中CoupAはS<sub>1</sub>を基本とする基、T<sub>1</sub>を基本とする基、Crを基本とする基、又はZrを基本とする基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NH<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup>（式中R<sup>10</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す）を表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーよ

り形成されたポリマーを表し；Tは停止成分、及びnは1ないし3いずれかの整数を表す。

【請求項40】次式を持つ結合基を有する粒子を含む変性粒子：

—X—T

式中Xは該粒子に直接結合する、少なくとも1種類の重合可能モノマーより形成されるポリマーを表し；そしてTは停止成分を表す。

【請求項41】少なくとも1種類のエラストマー及び請求項38の凝集体、及び随意にカップリング剤を含むエラストマー組成体。

【請求項42】該エラストマーが天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、エマルジョンSBR、液体SBR、官能化SBR、NBR、ブチルゴム、EPDM、EPMまたは1, 3ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、またはその誘導体に基づく、あるいは含むホモ又はコーコーポリマーを含む請求項42のエラストマー組成体。

【請求項43】さらに架橋剤、補強充填剤、カップリング剤、加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤、またはその組合せを含む、請求項41のエラストマー組成体。

【請求項44】さらにシリカ、カーボンブラックまたはその混合体を含む請求項41のエラストマー組成体。

【請求項45】さらにシリカ、カーボンブラック、有機結合基を持つ変性カーボンブラック、変性シリカ、少なくとも一部をシリカに被覆されたカーボンブラック、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類のシリコン含有種相を含む凝集体、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、またはその組合せを含む、請求項41のエラストマー組成体。

【請求項46】該エラストマー組成体が高温に於いて低ヒステレシスを持ち、該高温が20ないし100℃である請求項41のエラストマー組成体。

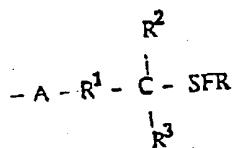
【請求項47】請求項41のエラストマー組成体を含むタイヤまたはそのコンパウンド。

【請求項48】請求項41のエラストマー組成体より作られた成分を少なくとも

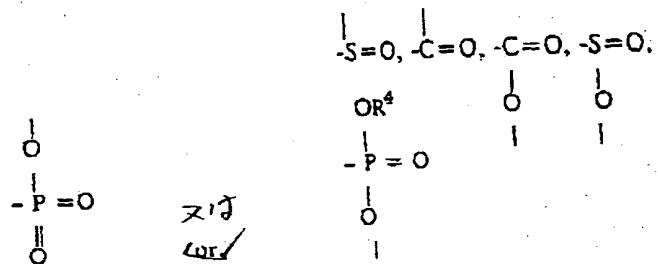
1種類含む製品。

【請求項49】該製品がタイヤ成分、タイミングベルト、又は動力伝達ベルトである請求項48の製品。

【請求項50】a) 引き抜き可能な陽子を含み、該陽子が引き抜かれた場合には炭素中心ラジカルが残る基を伴う芳香族基又はアルキル基を持つ粒子を、b) 活性型フリーラジカル源、及びc) 安定型フリーラジカル源と反応せしめることを含む、次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子の製造方法：

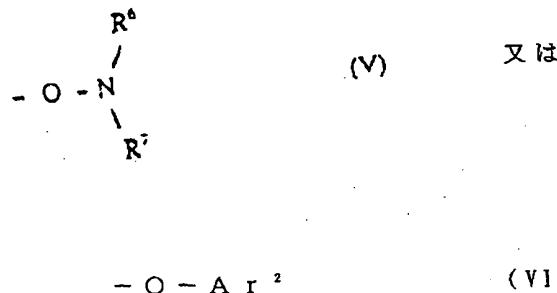


式中のAは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、



を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し；そしてTは停止成分を表す。

【請求項51】該SFRが次式である請求項1の方法：



式中  $R^5$  及び  $R^7$  は同一でもまた別々でも良く、それぞれ置換型又は非置換型のアルキルあるいはシクロアルキル基を示し；または  $R^6$  及び  $R^7$  は一つになりシクロアルキル基を形成そ； $Ar^2$  は型芳香族基を表す。

【請求項 5 2】該粒子が炭素生成物、金属酸化物、金属水酸化物またはその混合体である請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 3】該粒子がグラファイト、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 4】該粒子がカーボンブラックである請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 5】該粒子が、シリコン含有種相及び炭素相を含む凝集体である請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 6】該粒子が、金属含有種相及び炭素相を含む凝集体である請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 7】該安定型フリーラジカル源が 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 8】該活性型フリーラジカル源が有機酸化物またはアゾ開始体を含む請求項 5 0 の方法。

【請求項 5 9】該活性型フリーラジカル源が過酸化ベンゾイルである請求項 5 0 の方法。

【請求項 6 0】該活性型フリーラジカルが  $t$ -ブチル過酸化物を含む請求項 5 0 の方法。

【請求項 6 1】引き抜き可能な陽子を持ち、陽子の引き抜きにより炭素中心ラジ

カルを残すことができる当該基が、オレフィン結合のアルファ位に水素原子を持つアルキル基またはアルケン基を含む請求項50の方法。

【請求項62】引き抜き可能な陽子を持ち、陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残すことができる当該基がC<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基を含む、請求項50の方法。

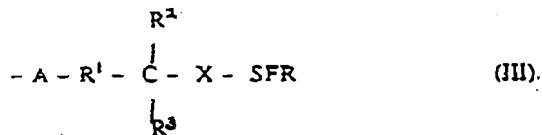
【請求項63】該C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、またはヘキシル基である、請求項62の方法。

【請求項64】該C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基がエチル基である、請求項62の方法

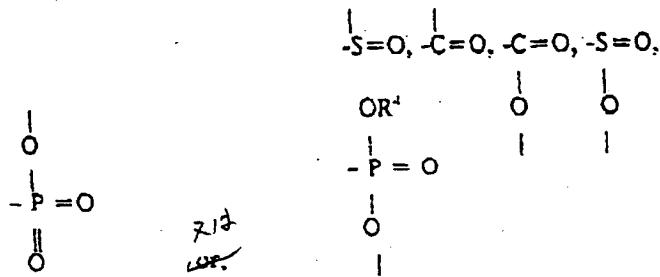
【請求項65】該芳香族基またはアルキル基をまず粒子上に結合し、続いて引き抜き可能な陽子を含む持ち、陽子引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す該基を芳香族基又はアルキル基上に結合する、請求項50の方法。

【請求項66】引き抜き可能な陽子を含む持ち、陽子引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す結合基を持つ芳香族基またはアルキル基をまず形成し、続いて該芳香族基またはアルキル基を直接粒子に結合しそれを粒子上に結合する請求項50の方法。

【請求項67】さらに該変性粒子を重合可能なモノマーと反応し、次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子を形成せしめる請求項50の方法：



式中のAは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、—O—、—NH—、—S—、—OR<sup>4</sup>、—NR<sup>4</sup>—、



を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一またはば別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；SFRは安定したフリーラジカルを表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なモノマーより形成されたポリマーを表す。

【請求項 6 8】該重合可能なモノマーがビニル又はジエン含有モノマーである請求項 6 7 の方法。

【請求項69】さらに-SFR基の停止を含む請求項67の方法。

【請求項 70】該停止が、不均化反応による-SFR基と陽子との置換、またはSFR基以外の化学基との交換により実施される請求項 69 の方法。

【請求項 7 1】 該化学基がヒドロキシ基またはハロゲン基である請求項 7 0 の方法。

【請求項 72】 レジン粒子及び請求項 38 の変性粒子を含むトナー組成体。

【請求項 7 3】 レジン粒子及び請求項 3 9 の変性粒子を含むトナー組成体。

【請求項74】レジン粒子及び請求項40の変性粒子を含むトナー組成体。

【請求項 7.5】 インク賦形剤及び請求項 3.8 の変性粒子を含むインク組成体。

【請求項 7 6】 インク賦形剤及び請求項 3 9 の変性粒子を含むインク組成体。

【請求項 77】 インク賦形剤及び請求項 40 の変性粒子を含むインク組成体。

【請求項 7-8】 インクジェットインク賦形剤及び請求項 3-8 の変性粒子を含む。

ンクジェットインク組成体。

【請求項7-9】インクジェット賦形剤及び請求項3-9の複数粒子を含むインクジェット組成体。

【請求項80】インクジェット賦形剤及び請求項40の変性粒子を含むインクジェット組成体。

【請求項81】溶媒及び請求項38の変性粒子を含むコーティング組成体。

【請求項82】溶媒及び請求項39の変性粒子を含むコーティング組成体。

【請求項83】溶媒及び請求項40の変性粒子を含むコーティング組成体。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の分野

本発明はカーボンブラックの様な、プロックラジカル源を有する変性粒子形成を可能にする結合安定遊離型ラジカルを有する粒子に関する。本発明はさらにこの様な変性粒子を調子し、また利用する方法に関する。

重合系中の熱安定剤としてのカーボンブラックの役割についてはW. L. Hawkins, R. H. Hansen, W. Matreyek, F. H. Winslow; *J. Applied Polymer Science*, vol. 1, 37-42ページ、1959; J. T. Cruver, K. W. Rollman: *J. Applied Polymer Science*, vol. 8, 1169-83ページ、1964及びG. Ivan, M. Giurgina: *Revue Roumaine de Chemie*, vol. 29, 8号、639-656ページ、1984年に考察されている。各考察では、カーボンブラック表面上のフェノール又はキノンの酸素基がラジカル捕捉体または過酸化物分解剤として機能するメカニズムが論じられている。しかし当業者は、これらの部位が重合工程の開始部位には利用できないと考えていた。

Belmontら (J. A. Belmont, J. M. Funt: *International Rubber Conference*, Essen, Germany, June 24-27 1991) はカーボンブラック表面上に、典型的には0.1~0.4マイクロモル/平方メーターの幅で過酸化水素基が存在することを見いだした。しかし、これら過酸化水素基の大部分 (80%以上) は200°Cの熱処理に対し熱安定であり、従ってラジカル重合の潜在的開始部位と考えることはできない。

Tsubokawaら (K. Fujiki, N. Tsubokawa, Y. Sone: *Polymer J.*, vol 22, 8号、661-70ページ、1990、及びN. Tsubokawa; *Prog. Polymer Science*, vol 17, 417-70ページ、1992) は、カーボンブラック表面上の活性化酸素基を利用します官能基を結合させ、こうして活性化したカーボンブラック表面よりポリマーを成長させることについて論じている。典型的な例には

、グリシジル基がカーボンブラック表面上のフェノールの水酸基と反応し、ビニル官能性を提供するグリシジルメタクリレートの利用；イソシアネート基がフェノールの水酸基と反応し、続いてアゾ基の熱分解によりアルキルラジカルが生じる4, 4' アゾビス-(4-シアノバレリアン酸) 反応；及びその後陰イオン性重合の開始位置として利用できるフェノール水酸基とブチルリチウムの反応、を含む。

これらアプローチは全て、カーボンブラック上に酸素基が存在することを必要とする。上記のアプローチに対し、典型的なファーネスカーボンブラックあるいはサーマルカーボンブラック上に存在する反応性のヒドロキシル基およびカルボキシル基のレベルは、典型的には0.01~0.1マイクロモル/平方メーターであることから、潜在的開始部位の数は極めて少ない。

更にこれら活性部位からの重合の大部分は、鎖の結合反応、カーボンブラック表面上の未反応酸素基の結合、及び/又は鎖停止剤の付加により不可逆的に停止する鎖のフリーラジカル重合に通常見られる様式で起こると考えられる。いずれの場合も、重合を再開始することはできない。従って、上記制限を解決するには、安定したフリーラジカルが結合した粒子を提供する必要がある。

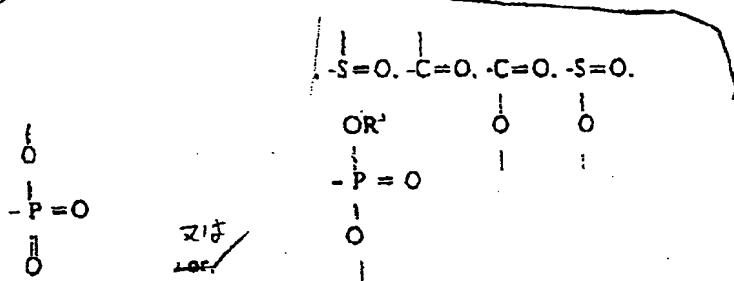
#### 発明の要旨

本発明の目的によれば、本発明は次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子に関する：



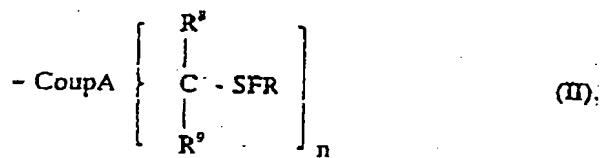
式中Aは少なくとも1つの芳香族基、又は少なくとも1つのアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、

-N R<sup>4</sup>- (以下6化学式省略) を表し (該式中 R<sup>4</sup> はアルキルまたはアルキレ



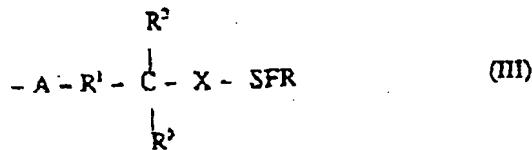
ン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり) ; R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup> 又は-SR<sup>5</sup> を表し (該 R<sup>5</sup> は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し) ; 及び SFR は安定したフリーラジカルを表す。

本発明はさらに、粒子または凝集体がカーボン-メタル多重相凝集体、カーボンシリコン含有種多重相凝集体、金属酸化物、あるいは金属水酸化物である、変性粒子又は凝集体に関する。粒子または凝集体に結合する基は下式を有する:



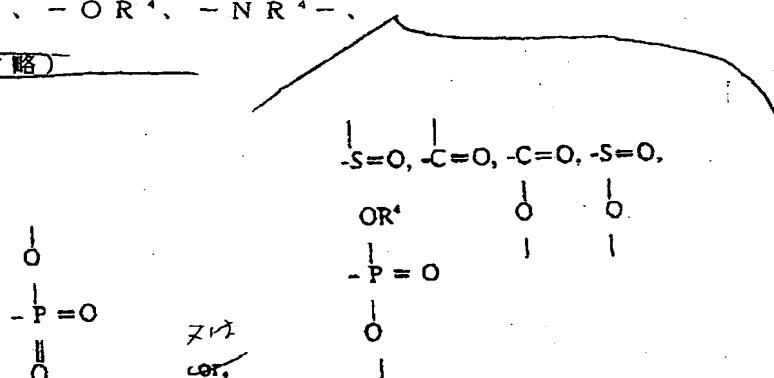
式中 CoupA は Si-含有基、Ti-含有基、Cr-含有基、又は Zr-含有基を表し; R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup> (式中 R<sup>10</sup> は同一または別々に水素、アルキル基、またはアリール基を表す) を表し; SFR は安定型フリーラジカル、n は 1 ないし 3 いづれかの整数を表す。

更に本発明は、結合ポリマーまたはブロックラジカル源を伴う変性粒子にあって、該変性粒子が下式の結合基を持つものに関する:



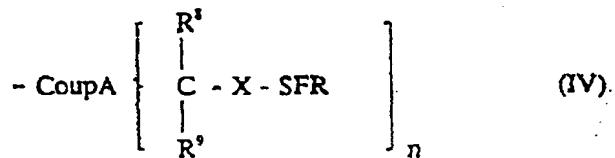
式中のXはブロックラジカル源、又は少なくとも1つの重合可能なビニル、あるいはジエンをベースとしたモノマーより形成されたポリマーであり、Aは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、

-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、  
 (以下6化学式省略)



を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及びSFRは安定したフリーラジカルを表す。

本発明はまた、結合したポリマーを有する別の変性粒子にも関連する。該粒子はカーボン-メタル多重相凝集体、カーボン-シリコン含有種多重相凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物である。粒子に結合する基は次式で表される：



式中 C o u p A は S i - 含有基、 T i - 含有基、 C r - 含有基、 又は Z r - 含有基を表し； R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は同一又は別々に、 水素、 アルキル基、 アリール基、 -OR<sup>10</sup>、 -NHR<sup>10</sup>、 -NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、 または -SR<sup>10</sup> (式中 R<sup>10</sup> は同一または別々に、 アルキル基、 またはアリール基を表す) を表し； S F R は安定型フリーラジカルを表し、 X はブロックラジカル源、 又は少なくとも 1 の重合可能なビニルあるいはジエン含有モノマーより形成されるポリマーであり、 そして n は 1 ないし 3 いずれかの整数である。

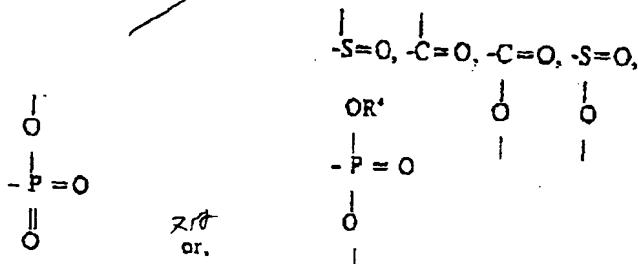
本発明は、 更にこれら様々な変性粒子を調整するため、 及び使用するための方法に関する。 該方法は、 アルキル基で置換されたビニルが結合している粒子を反応性フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応せしめ、 反応生成物を形成させることを含む。 本応用はさらに、 反応生成物を重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応させ、 結合ブロックラジカル源またはポリマーを持つ修飾粒子を形成することにも関する。

本発明はさらに次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子を作成する方法に関する：



式中 A は芳香族基またはアルキル基を； R<sup>1</sup> は結合、 アリーレン基、 アルキレン基、

-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、(以下6化学式省略)を表す。



(前記式中  $R^4$  はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$  を表し (該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し) ; 及び  $SFR$  は安定したフリーラジカルを表し、該方法は、a) 引き抜き可能な陽子を含み、該陽子が引き抜かれた場合には炭素中心ラジカルが残る基を持つ芳香族基又はアルキル基を結合した粒子に b) 反応性フリーラジカル源、及び c) 安定フリーラジカル源を反応せしめることを含む。

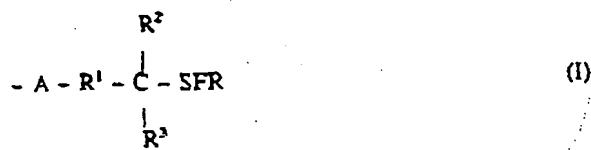
更に本発明は、有機基が粒子に直接結合される、-SFR基を有する有機基含有粒子を含む変性粒子に関する。また変性粒子は、有機基が粒子に直接結合している-X-SFR基を有する有機基含有粒子でも良い。

本発明は更に- S F R 基が例えば水素原子、ヒドロキシ基、又はハロゲン基の様な末端成分により置換あるいは停止されているポリマー変性粒子、又は凝集体に関する。

上記の一般的記述及び以下の詳細な説明は共に単なる例示及び説明を目的とするものに過ぎなく、請求の範囲に係る本発明の更なる説明を提供するためと理解すべきである。

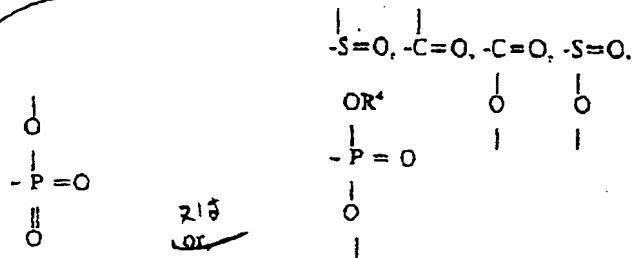
## 発明の詳細な説明

実施態様の一つでは、本発明は次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子に関する：



式中 A は粒子に結合する芳香族基またはアルキル基を ; R<sup>1</sup> は結合、アリーレン基、

アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、(以下 6 化)



を表し (前記式中 R<sup>4</sup> はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり) ; R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup> 又は-SR<sup>5</sup> を表し (該 R<sup>5</sup> は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し) ; 及び SFR は安定したフリーラジカルを表す。

変性される粒子は、式 (I) - (IV) の様な本書添付記載の式のいずれかにより表される基を有することができるいずれの粒子でも良い。好ましくは、式 (I) 及び (III) の基に関する好適実施例では-SFR 及び-X-SFR は炭素結合を介し粒子上に好ましく結合されることから、粒子は炭素活性部位を持つことが好ましい。例えば、粒子は炭素製品、炭素製品以外の色素、金属酸化物 (例えばシリカ)、金属水酸化物、炭素相及びシリコン含有種相を含む多重相凝集体、炭素相及び金属含有種相を含む多重相凝集体等である。炭素は結晶型及び/又はアモルファス型である。炭素生成物の例としては、グラファイト、カーボンブラック、ガラス質炭素、活性チャコール、活性炭、カーボンファイバー、及び

その混合体を含むが、これに限定されない。上記の微細分割形状が好ましい。最も好ましくは、粒子は炭素生産物であり、またカーボンブラックが最も好ましい。

炭素相及びシリコン含有種相を含む多重相凝集体もシリコン処理カーボンブラック凝集体と考えることができ、又炭素相及び金属含有種相を含む多重相凝集体は、シリコン含有種及び／又は金属含有種が炭素相同様に凝集体の相である限り、金属処理カーボンブラック凝集体と考えることができる。多重相凝集体は離散カーボンブラック凝集体と分散シリカ又は金属凝集体の混合体ではなく、シリカでコートされたカーボンブラックではない。むしろ、本発明に利用される多重相凝集体は、凝集体の表面、またはその近傍（しかし凝集体内には及ばない）及び／または凝集体内に少なくとも1のシリコン含有、又は金属含有濃縮領域を含む。

即ち凝集体は少なくとも2種類、1つはカーボンであり、もう一つはシリコン含有種、金属含有種又は両方である相を含む。凝集体の一部になり得るシリコン含有種は、シリカ結合剤の様なカーボンブラック凝集体には結合していながら、実際には炭素相として同凝集体の一部となっている。例えば炭素相及びシリコン含有種相を持つ多重相凝集体をSTEM-EDX下に調べると、シリコン含有種に対応するシリコンシグナルは、個々のカーボンブラック凝集体中に存在することが判明した。例えばシリカ及びカーボンブラックの物理混合体を比較すると、STEM-EDX試験よりシリカとカーボンブラック凝集体が明らかに分離していることが示される。

金属処理済みカーボンブラックは、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体である。金属含有種は、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、錫、アンチモニン、クロム、ネオジム、鉛、テルル、バリウム、セシウム、鉄及びモリブデンを含有する化合物を含む。好ましくは、金属含有種相はアルミニウム-又は亜鉛-含有種相である。金属含有種相は、少なくとも凝集体の一部に分布しており、凝集体の内在性部分である。

さらに、1種類以上の金属含有種相を含む金属処理済みカーボンブラックを得

ること、または金属処理済みカーボンブラックがシリコン含有種相及び／又はホウ素含有種相も含むことも、本発明の範囲内である。例えば、本発明の金属処理済みカーボンブラックは炭素相、アルミニウム含有種相及び亜鉛含有種相を含む集合体を有することができる。従って、本発明に用いる多重相集合体は、2種類またはそれ以上の金属含有種相及び／又は追加の非金属種相を有することができる。

本発明の目的にとつては、多重相内に存在するシリコン成分及び／金属成分は約0.1ないし約25重量%であることが好ましく、より好ましくは凝集体の重量当たり約0.5重量%ないし約10重量%であり、最も好ましくは約0.2重量%ないし約5.4重量%である。

多重相凝集体製造の詳細は、1995年5月22日出願、米国特許出願番号08/446,141；1995年5月22日出願08/446,142；1995年9月15日出願08/528/895；及び1996年11月22日出願08/750,017に説明されており、これは1996年、3月27日出願のPCT番号W096/37547、1997年3月27日出願の米国特許出願番号08/828,785、1997年4月18日出願の米国特許出願番号08/837,493及び1998年4月7日出願の09/061,871の国際出願段階である。これら特許出願は全て、その全体が本願でも参照され取り入れられている。

シリカコートされたカーボン生成物も、本願でも全体的に参照されて取り入れられている1996年11月28日公開のPCT出願番号W096/37547に記述の様に、粒子として利用することができる。

有色色素は、芳香族基又はアルキル基の付加により修飾できる色素であればいずれでもよい。カーボンブラック以外の有色色素としては、黒、青、茶、シアン、緑、紫、マゼンタ、赤、黄及びその混合色が含まれるが、これに限定されるものではない。有色色素の好適分類には、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン及び（チオ）インジゴが含まれるが、これらに限定されるものではない。有色色素及び結合芳香族基またはアルキル基による有色色

素製造法に関する具体例及び追加情報は、ここにその全体が参照され取り込まれているPCT公開番号WO 97/47699に記述されている。

本発明に有用な粒子は、例えば約10nmないし約500nm、好ましくは約20nmないし約250nmの一般的範囲の一次粒径を有しており、また一次凝集体の大きさの一般的範囲は約50nmないし約100μmであり、好ましくは約50nmないし約10μmであり、更に好ましくは約75nmないし約1μmである。これら粒子のBET表面積としては好適な面積であれば何れでもよく、好ましくは約10m<sup>2</sup>/g～約2000m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは約10m<sup>2</sup>/gないし約1,000m<sup>2</sup>/gであり、更に好ましくは約50m<sup>2</sup>/g～500m<sup>2</sup>/gである；及び粒子構造は好ましくは約100cc/100gないし約1000cc/gの範囲であり、より好ましくは約50cc/100gないし約200cc/100gである。

重合前に粒子に直接結合したSFR基の数は、有効に結合できる何れの量でもよい。例えば、SFR基の数は約0.01mmol e/g（粒子重量）ないし約10nmol e/gの範囲、又は約0.1mmol e/gないし約4mmol e/g、あるいは約0.05mmol e/gないし約4mmol e/g、又は約0.5mmol e/gないし約3mmol e/g、又は約0.1mmol/gないし約2mmol/gである。

粒子が炭素相とシリコン含有種相を含む粒子に様な多重相凝集体の場合、式(I)又は(III)の基が、排他的でないとしても、少なくとも炭素相上に結合していることが好ましい。

少なくとも1の芳香族基又はアルキル基を表すA基に関しては、いずれの芳香族基又はアルキル基も利用できる。後述する重合可能モノマーとは異なり、芳香族基又はアルキル基はポリマーではなく、また重合しない。例にはアリーレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。好適なアリーレン基には、フェニレン及びナフタレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。芳香族基は、1又はそれ以上の環を含有する不飽和型環状炭化水素を含むが、これに限定されるものではない。芳香族基は置換型又は非置換型である。芳香族基にはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、アントラセチル等）及びヘテロアリー

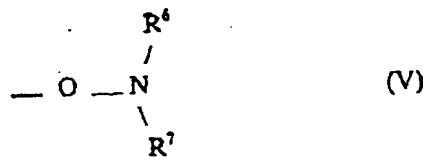
ル基（例えばイミダゾリル、パラゾリル、ピリジニル、チエニル、チアゾリル、フルイル、トリアジニイル、インドリル等）が含まれる。アルキル基はC<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>アルキル基が好ましく、及び分枝型又は非分枝型であり、エチルが好ましい。

R<sup>1</sup>に関して、好適なアリーレン基にはベンゼン環含有基が好ましいが、これに限定されるものではない。好適なアルキレン基には、C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>アルキレン含有基が含まれるが、これに限定されるものではない。これらの基は直鎖状、分枝状、または不飽和型でも良い。これらアリーレン基及びアルキレン基の例はR<sup>4</sup>の例としても考えることができる。R<sup>4</sup>に関し、好適アルキル基はC<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基であり、より好ましくはC<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アルキル基であり、そして好適アリール基はフェニル、ビフェニル及びナフチルである。

R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>については、同一又は別々でも良く、アルキル基（例えばC<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基）の例にはメチル、エチル、プロピル、ブチル等が含まれるが、これに限定されるものではない。好ましくは、アルキル基はC<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アルキル基である。アリール基の例には、フェニル、ビフェニル及びナフチルが含まれるが、これに限定されるものではない。ここに記すアルキル及びアリール基及び全体を通し記述されるアリーレンお及びアルキレン基、並びに本発明の目的に合わせ非置換又は置換することができる。

好適なフリーラジカルであるSFRは、粒子上結合基の残り部分を覆うことができば何れのラジカルでも良い。SFRの例には、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジニルオキシ及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリンジニルオキシ、有機ヒドロキシ化合物、有機ベダジル化合物、有機アロキシ化合物（例えば2, 4, 6トリ第3ブチルフェノキシラジカル、ガルビノキシル（2, 6ジ第3ブチルアルファ3, 5ジ第3ブチルオキソ2, 5クロロヘキサジン-1イリデンバラトリオキシ）ラジカル）、不対原子が炭素上にあるアリールルキルまたはアリールシクロアルキル、置換型トリフェニルメチル、置換型トリフェニルアミン、及びこれら化合物の誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。

本発明に使用されるSFRは下式を持つことが好ましい：

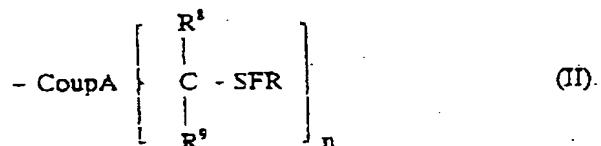


又は、



式中  $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は同一でもまた別々でも良く、それぞれ置換型又は非置換型のアルキルあるいはシクロアルキル基を示し；または  $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は共になりシクロアルキル基を形成する；  $\text{Ar}^2$  は置換型又は非置換型芳香族基を表す。アルキル基及び芳香族基の代表例は置換型  $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  に関する前述例に同じである。

本発明の別の実施態様は、式 (II) の基が結合した変性粒子及び凝集体に関する。粒子は金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも 1 の炭素相及び少なくとも 1 の金属含有種相を含む凝集体、あるいは少なくとも 1 の炭素相及び少なくとも 1 のシリコン含有種相を含む凝集体である。この粒子又は凝集体に結合する基は化式を有する：



式中  $\text{CoupA}$  は  $\text{Si}-$  含有基、  $\text{Ti}-$  含有基、  $\text{Cr}-$  含有基、 又は  $\text{Zr}-$  含有基を表し；  $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{NHR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{10}$ 、または $-\text{SR}^{10}$ （式中  $\text{R}^{10}$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す）を表し；  $\text{SFR}$  は安定型フリーラジカル、  $n$  は 1 ないし 3 いずれかの整数を表す。好ましくは、  $\text{CoupA}$  は粒子又は凝集体に結合し、特に  $\text{Si}-$  含有基の場合には  $\text{CoupA}$  の一部を形成できる酸素ラジカルを介し結合する。

$\text{Si}-$  含有基の例には、ジメチルシリルメチル、ジアルコキシリルメチル等

が含まれるが、これに限定されるものではない。Ti-含有基の例には、アルファ置換型トリアセチルチタン等が含まれるが、これに限定されるものではない。Zr-含有基の例には、ジアルファメトキシネオペンチルジルコネート、アルミニウムジルコネート等が含まれるが、これに限定されることはない。

R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の例は、上記置換基R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>と同一で良い。同様に、置換基R<sup>10</sup>の例も上記置換基R<sup>5</sup>に同一で良い。また、SFRも上記に同一である。

例えば式(I)の様な式の結合基を有する変性粒子は、以下の様式にて作ることができ。カーボンブラックの様な粒子は、まず粒子に結合したビニル置換芳香族基、又はビニル置換アルキル基を持つことができる。この結合は、ここにその全てが参照され、取り込まれているPCT国際出願番号WO96/18688及び米国特許第5,559,169号、5,559,169号；5,571,311号、並びに米国特許出願番号08/572,525記載の方法で実施できる。

続いて、ビニル置換芳香族基又はビニル置換アルキル基を結合した粒子を、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と十分な時間及び十分な温度で処理し、式(I)の様な結合基を持つ変性粒子を形成させる。安定型フリーラジカル源に対する活性型フリーラジカル源のモル比は、約0.7ないし約2.0であり、好ましくは約0.9ないし約1.1である。活性型フリーラジカル源の例には、過酸化ベンゾイルの様な有機過酸化物、及びアゾビスイソブチルニトリルの様なアゾ開始体等が含まれるが、これに限定されるものではない。活性型フリーラジカル源は粒子上に存在するビニル芳香族基、又はビニルアルキル基と反応するのに十分な量存在している。好ましくは、反応型ラジカル源量は約0.01mmoles/g(粒子重量)ないし10mmoles/gであり、より好ましくは約0.01ないし5mmoles/gである。

あるいは、本発明の変性粒子は、まず式(I)の様な上記式の基を形成することで作製できる。好ましくは、安定型フリーラジカル基は、それが利用される場合には芳香族基のメタ位又はパラ位に結合される。次に、安定型フリーラジカル基を持つ芳香族基又はアルキル基を有する基を、上記参照特許中の方法によりジアゾニウム処理し粒子に結合するが、この場合上記参照特許記載の方法により上

記の式の基の1つを含むジアゾニウム塩がまず形成される。続いて式の基は粒子に結合することができる。それほど好ましくない方法では、本発明の式は粒子上のヒドロキシル基又はカルボニル基を通じて粒子に結合できる。また、本発明の変性粒子は、少なくとも1のアルコキシシリル、アルコキシチタニル、又はアルコキシジルコニル基を含む安定型フリーラジカル化合物を粒子に結合することにより形成することができ、具体的工程では金属酸化物又は金属水酸化物、またはカーボン表面が好ましい。この具体的実施態様では、式(I I)または(I V)の基を粒子に結合する。

別の工程では、変性粒子はまず芳香族基又はアルキル基を受け取り、それを化合物と反応させてSFRが存在することを除き上記式に同じ基を形成させることで作製できる。言い換えれば、式A-R<sup>1</sup>-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を有する基をまず形成し、続いてSFRをこの基に結合し、次に粒子に結合できる本発明の式(I)の基を形成する。この工程では、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素であることが好ましい。

関連する工程には、式A-R<sup>1</sup>-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を有する基の様な芳香族基又はアルキル基をまず受け取り、続いて例えば上記の方法によりジアゾニウム処理しこれを粒子上に結合し、さらにSFR基を結合して本発明の式(I)の基を形成することを含む。本発明の実施例7にはこの工程の具体的実施態様が示されている。より詳細には、本工程は、後に炭素中心ラジカルが残る引き抜き可能な陽子を含む基が粒子に直接結合した芳香族基又はアルキル基上に結合している陽子引き抜き反応を含む。この工程の例としては、芳香族基又はアルキル基がまず粒子に結合でき、続いて引き抜き可能陽子を含む基、又は引き抜き可能な陽子を含む芳香族基あるいはアルキル基が、例えば上記ジアゾニウム処理により粒子上に結合できる。次に、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と引き抜き可能な陽子を含む基を持つ芳香族基またはアルキル基を結合した粒子を十分な時間と十分な温度で反応させ、式(I)の様な結合基を持つ変性粒子を形成させる。この式(I)の様な結合基を持つ変性粒子は続いて、前記式(I I I)の様な基を結合するポリマーを得るための重合反応に供することができる。この工程では、活性型フリーラジカル源は引き抜き可能な陽子を持つ基より陽子を引き抜き、その結果炭素中心ラジカルがのこされ、これにより安定型フリーラジカル源が

それに結合可能となり、前記式(I)の様な本発明の変性粒子が作られる。炭素中心ラジカルを残す引き抜き可能陽子を含む基の例には、アルキル基、オレフィン結合を形成するアルファ位に水素原子を持つアルケン等が含まれる。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のC<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルキル基がある。本工程に関する活性型フリーラジカル源は過酸化ベンゾイル及びt-ブチル過酸化物の様な有機過酸化物である。安定型フリーラジカル源の例は上記の通りであり、本工程についても同じである。本工程はまた変性粒子集合体が式(I I)及び(I V)の基の様な結合基を有する場合にも適用できる。

あるいは、本発明の変性粒子の作製工程は3段階の工程で実施でき、まずアルキルまたは芳香族基を粒子に結合せしめ、続いて式R<sup>1</sup>—C—R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を有する基を芳香族基又はアルキル基に結合する。そして第3段階でSFRをR<sup>1</sup>—C—R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>基に結合することができる。

又、上記式の1つの結合基を持つ変性粒子の作製では、ビニル置換型アミノ芳香族またはアルキル化合物、又はビニル置換アルコキシシリル、チタニル、又はジルコニル誘導体をジアゾ化することで、脂肪族ビニル基を粒子表面に結合することができる。続いてビニル基は有機過酸化物及び有機酸化物の様な安定型フリーラジカルと反応し、そして安定型フリーラジカルはビニル基の少なくとも1%と、好ましくはビニル基の約50ないし約100%と反応するに十分量存在し、また安定型フリーラジカルに対する有機酸化物のモル比は約0.5:1ないし約1:1が好ましい。

式(I I)の変性粒子は以下の方法にて作成できる。少なくとも1の炭素相及び少なくとも1の金属含有種相を含む凝集体は、本願でも参照され取り入れられている米国特許出願08/828,725の記載に従い作製できる。少なくとも1の炭素相及び少なくとも1の金属含有種相を含む凝集体は、ここに参照され取り込まれている米国特許出願08/446,141及び08/750,017の記載に従い作製できる。続いて溶媒中の凝集体にカップリングを添加、混合して、凝集体又は粒子とカップリング剤を反応させることができる。次に、上記の様な結合カップリング基を持つ凝集体又は粒子を活性型ラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応することができる。

上記反応の目的は、十分な時間と温度で反応させ、粒子状又は凝集体上に結合基を形成せしめることである。一般に、この時間は約3分ないし約96時間であり、より好ましくは約1時間ないし約24時間である。反応温度は過酸化物の半減期に依存し、好ましくは約50℃ないし約200℃であり、より好ましくは約75℃ないし約125℃である。

上記各種方法に関し、何れの溶媒、水性または非水性が利用できる。溶媒は粒子状のラジカルに干渉しないことが好ましい。好ましくは溶媒はトルエン、ベンゼン、またはキシレンである。各種溶媒の混合体も同様に利用できる。

上記変性粒子に関しては、これら粒子または凝集体と、ビニルあるいはジエン含有モノマーの様な重合可能モノマーを1種類またはそれ以上とを反応させることで、これら結合基上にポリマーを結合することができる。この様なモノマーの具体例としては、スチレン、イソプレン、ブタジエン、クロロメチルスチレン、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレート、アクリル酸及びアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸エステルが含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。より具体的モノマーには、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの様なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；メチルアクリレート又はブチルアクリレートの様なアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；2-アクリルトリメチルエチル塩化アンモニウム；アミノエチルアクリレート；アクリロニトリル；酢酸ビニル等が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。

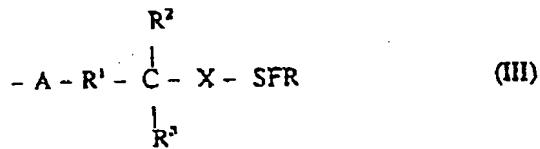
2種類またはそれ以上のモノマーの混合体も利用でき、そして／あるいは続いて重合できる。本発明の目的に関するモノマー含有ビニルには、ビニル含有モノマーと共にあるいは非共役するオレフィン基を更に有するモノマーを含むビニルが含まれる。

重合反応は、モノマーの重合により粒子又は凝集体上に結合基の一部が形成可能な条件下に実施される。これら条件は、変性粒子をモノマーと共に80℃以上、好ましくは約120℃ないし約150℃、随意溶媒存在下に加熱することが好ましい。反応は温度を80℃以下に下げることで停止できる。ポリマー変性粒子

は蒸留、蒸気ストリッピング又は沈殿、あるいは残存するモノマーと溶媒を取り除くためのその他既知の方法にかけることができる。

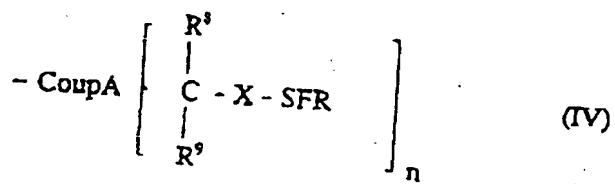
この様にして重合反応は変性粒子又は凝集体上に何れかの長さのポリマーを作ることができる。例えば、好ましくは約500ないし約1,000,000の範囲の分子量を持つポリマーを作ることができる。その他の平均分子量の範囲は、約500ないし約3,000であり、あるいは約500ないし約2,000、又約500ないし約500,000、及び約1,000ないし約250,000である。ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、又は多鎖ポリマーの様な何れのポリマーでも良い。ポリマーはブロック、グラフトあるいはランダム型ポリマーでも良い。ポリマーは分枝型でも非分枝型でも良い。コーム型ポリマーの様なポリマーを形成し、又は主ポリマー鎖より派生させることができ、これらポリマーは何れの型のポリマーでも良い。具体例としては、主ポリマー鎖上に移植されたポリエチレンアミン又はポリアルキレンオキサイドの様なポリアミンがあるが、これに限定されるものではない。形成されたポリマーはイオン性（例えば陽イオン性又は陰イオン性）又は非イオン性ポリマーである。ポリマーの具体例には、ポリアミド類、ポリアクリル類、ポリビニルアセテート類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピリジン類、ポリビニルピリドン類及びアクリルアミド類、ならびにその誘導体及びその組合せが含まれるが、これに限定されるものではない。

重合が起こると、変性粒子は下式を有する結合基を持つようになる：



式中、置換基は前記式（I）と同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す。

同様に、式（II）の基を持つ変性粒子又は凝集体が1又はそれ以上のモノマーの導入により重合した場合、粒子または集合体に結合した基は次式を有する：



式中の置換基は式 (I I) に同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す。

別の実施態様では、変性粒子は粒子に直接結合した-SFR基を含む有機基を持つ。好ましくは、-SFR基は直接粒子に結合している。-SFR基及び粒子は上記に同じである。このタイプの変性粒子はカーボンブラックの様な粒子を安定型フリーラジカルを含む有機基と、トルエンの様な溶媒中において、好ましくは不活性雰囲気内に於いて加熱し、調製することができる。-SFR基を持つ結合有機基を有するこの変性粒子では、上記同一方法に従って変性粒子を重合可能モノマーと反応させることで、-SFR基上にポリマーを結合することができる。

上記の-SFR基含有基の何れについても、-SFR基またはその重合体を含む変性粒子または集合体は、上記式内の-SFR基位置に停止成分(-T)が局在する当業者公知の何れかの方法により停止することができる。具体的には、-SFR基を陽子(例えば水素原子)と置換し、あるいは不均化に供し、又は基転移等により化学基と交換することができる。例えば、-SFR基は金属含有基(縦江波、錫及び錫化合物)、ヒドロキシ基、またはハロゲン化物基で置換できる。本発明の目的の場合、停止成分としては、1段階または多段階的に-SFR基を置換、または交換することで化学結合が形成できる化学基であればいずれでも良い。例えば、-SFR基を交換するヒドロキシ基またはハロゲン化物基は引き続き当業者公知の通常の酸化反応の様な方法により修飾され、あるいは有機基の様な化学基に交換される。-SFR基を除く、そして交換し、あるいは別の基で停止するこの停止反応は、例えばここに参照され取り込まれている1997年、9月7-11日、ラスベガスで開催された214ASC国際会議(214ASC Nat'l M'g, Las Vegas)、ORGN 061, Gravert

D. J. : Datta A. ; Wentwort P., Jr. ; Janda, K. D., に記載の方法により実施できる。

本発明の変性粒子及び、好ましくは本発明の変性粒子を重合させ、停止させたものは、重合組成の一部を形成でき、重合組成体に良く使用され、認められる他の成分と共に存在できる。

本発明の変性粒子は様々な応用に利用できる。例えば、それは印刷用インクやジェットインク、トナーや自動車用コーティング剤等の様な調合体または組成体、インク調合体または組成体、あるいはトナー調合体または組成体のコーティングに利用できる。また変性粒子は重合組成体の様な組成体用の補強剤としても利用でき、又耐衝撃性改良剤、又は重合組成体の適合性を高めるために利用される試薬としても利用できる。

その詳細は、タイヤ、ホース、押し出し成形剤、シール、ガスケット及び防振ユニット、並びに多重相エラストマー混合組成体中の単エラストマー相の特異的補強剤を含むエラストマー組成体；ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂、並びに熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン樹脂の様な熱可塑性組成体の補強剤；例えばアクリル樹脂の様な熱硬化組成体の補強剤；熱可塑性組成体の耐衝撃性改良材；熱可塑性組成体、コーティング剤、熱可塑性エラストマー及び架橋型組成体の着色剤、補強剤、及び／またはUV保護剤用強分散性マスター・バッチ；固相有機合成物用合成支持体として；有機及び向き組成体の溶出抽出工程用の支持体又は溶媒として；及び／又は例えば衛生服、植物用成長培地への利用といった、ハイドロカーボン材料の水用の超吸着剤である。

本発明の変性粒子はエラストマー組成体内に取り込まれ、又その一部を形成することができる。カップリング剤等のその他通常のエラストマー組成体成分も同時に存在できる。

ここで使用されるカップリング剤としては、粒子に付与する1官能価とエラストマーに付与する別の官能価を有するエラストマーにカーボンブラック又はシリカの様な充填剤をカップリングできる化合物が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。シリカ又はカーボンブラックをエラストマーにカップリン

グするのに有用なカップリング剤は、シリコン処理済みカーボンブラックにも有用と考えられる。有用なカップリング剤には、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン（Si-69）、3-チオシアネートプロピルートリエトキシシラン（Si-264、Degussa AG、ドイツ製）、 $\gamma$ -メルカプトプロピルートリメトキシシラン（A189、Union Carbide社、Danbury, Connecticut）の様なシランカップリング剤；ジルコニウムジネオアルカノールアトジ（3-メルカプト）プロピオナート-0（NZ66A、Kenrich Petrochemical, Inc. Bayonne, New Jersey）の様な汁個ネートカップリング剤；チタネートカップリング剤；N, N'-ビス（2-メチル-2-ニトロプロピル）-1, 6-ジアミノヘキサン（Sumifine 1162、住友化学株式会社、日本）；ポリアルコキシシロキサン（例えば、ヨコハマゴム株式会社、日本）及びこれらの混合物が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。カップリング剤は、例えばDegussa AGより入手できるSi-69とN330カーボンブラックの混合体であるX50-Sの様に、好適なキャリアーとの混合体として提供される。

好適なエラストマーは変性粒子と化合し、本発明のエラストマー性化合物を提供できる。この様なエラストマーとしては、1, 3ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン及びプロピレンのホモ-又はコ-ポリマーであるが、これに限定されるものではない。エラストマーは、示差走査熱量計（DSC）により測定された約-120°Cないし約0°Cの範囲のガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）を持つことが好ましい。例としては、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びそのエキステンダー油誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。上記の何れの混合体も利用できる。

本発明への利用に好適なゴムには、天然ゴム及び含塩素ゴム及びエポキシ化ゴムの様な天然ゴム誘導体がある。本発明の変性粒子は、例えばスチレン19に対しブタジエン重量81のコポリマー、スチレン30に対しブタジエン70の様なコポリマー、スチレン43に対しブタジエン57のコポリマー及びスチレン50

に対しブタジエン50のコポリマーの様な、スチレン重量約10ないし約70%とブタジエン重量約90ないし30%のコポリマーの様な合成ゴム；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレンの様な共役ジエンのポリマーとコポリマー、及び（スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、アクリロニトリル、2-ビニル-1-ピリジン、5-メチル2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アルキル-置換型アクリレート又はメタクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファ-メチレンカルボキシル酸及びエステル、並びにアクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのアミドであるジアルキルアクリル酸アミド等の）、該ポリマー及びコポリマーと共に重合可能なエチレン基含有モノマーを持つ共役ジエンの様なコポリマー等の合成ゴムと共に利用することもできる；さらにエチレン及びプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びアセテンの様なアルファオレフィンのコポリマーも本利用に好適である。利用できる別のモノマーにはノルボルネン及びhex-1, 5-ジエン等がある。

従って、本発明のゴム組成体は1またはそれ以上のエラストマー、硬化剤、補強充填剤、カップリング剤および随意各種加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤を含むことができる。上記の例に加え、エラストマーは1, 3ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等より製造されるポリマー（例えばホモポリマー、コポリマー及びターポリマー）でも利用できるが、もとよりこれに限定されるものではない。これらエラストマーはDSCで測定した場合、-120°Cないし0°Cのガラス遷移温度を持つことが好ましい。この様なエラストマーの例には、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン-コポリマー）及びポリ（イソプレン）が含まれる。

本発明に開示されるエラストマー組成体には、加硫組成体（VR）、熱可塑性加硫体（TPV）、熱可塑性エラストマー（TPE）及び熱可塑性ポリオレフィン（TPO）が含まれるが、もとよりこれに限定されない。TPV、TPE及びTPO材料はさらに、その押し出し能や特性消失なしに成形できる回数より分類される。

エラストマー組成体は、1またはそれ以上の硬化剤、例えば硫黄、硫黄供与体、活性化剤、促進剤、過酸化物及びその他エラストマー組成体の加硫化に利用されるシステムを含むことができる。

得られた本発明の凝集体、および随意1またはそれ以上のカップリング剤を含むエラストマー性コンパウンドは、処理済みコンパウンド、下処理型コンパウンド、側壁コンパウンド、ワイヤースキムコンパウンド、インナーライナーコンパウンド、ビーズ、アペックス、カーカス用コンパウンド及び車両タイヤ用の他のコンパウンド、工業ゴム製品、シール剤、タイミングベルト、動力伝達ベルト、及びその他ゴム製品の様な各種エラストマー製品に利用できる。

本発明の実施態様では、少なくとも1種類の本発明の変性粒子を含む本発明のエラストマー組成体は650°Cでの窒素熱分解後、総計で重量の約1%ないし約60%の残基を持つことができる。

本発明の目的に於いては、インクは少なくとも1種類の重合-停止変性粒子、及び少なくとも1種類のインク賦形剤を含む。インクジェットインク組成では、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と少なくとも1種類のインクジェットインク賦形剤を含む。一般に、ここではコーティング剤とインクに関するWO97/47699に記載の処方が利用できるが、本発明の変性粒子を取り込む。コーティング処方体は、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と少なくとも1種類の好適な溶媒を含む。その他結合剤の様な通常の添加物もコーティング処方体に取り込まれることができる。

これら処方体のそれぞれは更に通常の着色剤及び随意の通常の成分または添加物、例えば米国特許第5,571,311号；5,572,198号；5,266,361号；5,707,432号記載の湿潤剤、結合剤、色素、殺菌剤、界面活性剤、浸透剤等を含むことができる。上記特許はいずれもその全てがここに参照されて、取り込まれている。

トナーは少なくとも1種類の重合-停止変性粒子とレジン粒子を含むことができる。

米国特許第5,278,018号；5,275,900号；5,695,899号；及び5,116,712号に記載の様なトナー処方用の通常及び標準的な

成分または添加物は、本発明に利用可能であり、又ここにその全てが参照され、取り込まれている。トナーは正または負に荷電されたトナー成分である。

本発明の変性粒子を取り込んでいる各種生成物には、例えばカーボン生成物（例えばカーボンブラック）、金属酸化物（例えばシリカ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウム）、金属ケイ酸塩（例えばクレー、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムケイ酸塩）、変性シリカ、結合有機基を持つ変性カーボン生成物、少なくとも1の炭素相と少なくとも1のシリコン含有種相を含み、随意結合有機基を持つ凝集体、少なくとも部分的にシリカに覆われているカーボンブラック、またはそれらの何れかの組合せの様な、1種類またはそれ以上の別のタイプの粒子も存在できる。ここに記した生成物のいずれについても、上記の各種生成物には1種類以上の本発明の変性粒子が存在できる。

本発明を、以下の本発明の例示のみを目的とした実施例により更に説明する。

#### 実施例

##### 実施例1

カーボンブラックへの2, 2, 6, 6, テトラメチルピペリジニルオキシフリーラジカル（TEMPO）の結合

TEMPO及び7H等級のカーボンブラックをトルエンに加え、不活性雰囲気下、130℃で96時間加熱した。カーボンブラックをトルエンから濾過、蒸留水で洗浄し乾燥した。

得られたカーボンブラックのケルダール分析より、カーボンブラックの窒素含有量が重量で0.040%から0.57%に増加していることが示された。この値は、カーボンブラック表面積1平方メーター当たり0.09マイクロモルのTEMPOが結合していることに相当する。

この例をジアゾ化工程による硫酸結合例と比較すると、本例は表面の約3%が被覆されることになる。

##### 実施例2

実施例1で調製されたTEMPO変性カーボンブラックを、新たに蒸留したスチレンと組合せ、不活性アルゴン雰囲気下に表記載の各種時間加熱した。

定められた時間終了後、熱源を除き反応を停止した。処理済みカーボンブラック

クサンプルを濾過し、ソックスレー還流条件下にテトラヒドロフランで48時間抽出した。

TGA分析及び窒素流量50ml/分、20°C/分の加熱速度を利用し、処理済みカーボンブラックサンプルの窒素含有量を分析した。

温度 (°C)	時間 (時間)	有機物含有量
		(カーボンブラック重量当たりの%)
125	16	1.12%
150	16	2.46%
130	72	16.5%

### 実施例3

アミノスチレンをジアゾ化し（米国特許第5, 571, 311号の方法を利用）調製したビニルベンゼン官能化カーボンブラックを過酸化ベンゾイル及びTEMPOと、アルゴン雰囲気下、16時間、70°Cにて反応させた。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出し、ケルダール法による窒素分析にかけた結果、カーボンブラック表面積1平方メートル当たり2マイクロモルのTEMPOが結合していることが示された。

### 実施例4

実施例3記載の変性カーボンブラックをスチレンと共に、窒素雰囲気下、72時間、130°Cで加熱した。反応したカーボンブラックをソックスレー還流条件下、48時間テトラヒドロフランで抽出し、未結合のポリスチレンを除去した。TGA分析の結果、反応カーボンブラックは35%（カーボンブラック重量の）有機物質を含んでいた。

### 実施例5（比較）

GeorgesによりMacromolecules, vol, 26, 2987-8ページ、(1993)に記述された方法を用いて、GPCによる分子量11,200、多分散性1.3のTEMPO停止ポリスチレンを製造した。

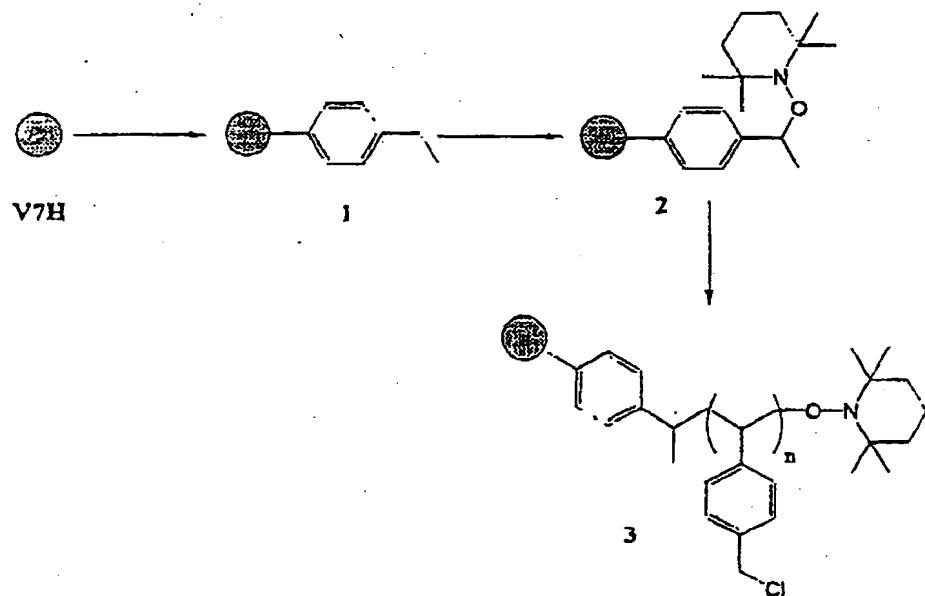
### 実施例6（比較）

実施例5で作製したTEMPO停止ポリスチレンをアルゴン雰囲気下及び下表

記載の条件下にトルエン中、カーボンブラックと加熱した。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出し、未結合ポリマーを除去、カーボン粒子に結合した残存ポリマーをTGA分析により決定した。

カーボンブラック 量(重量)	ポリスチレン 量(重量)	温度 (℃)	時間 (時間)	TGAによる 結合ポリマー量 (重量)
10%	90%	140	44	9.4%
50%	50%	125	23	6.2%

### 実施例7



#### エチルアニリンカーボンブラック付加体1

エチルアニリン (4 mmol) の水分散体 (60 mL) に塩酸 (37%、8.0 mmol) 及びVulcancarbon 7Hカーボンブラック (10 g) を加えた。亜硝酸ナトリウム (4.4 mmol) の水溶液 (5 mL) をゆっくり加え、液を空気下、30分間攪拌した。温度を70℃に上げ、3.5時間攪拌した。液を濾過し、水で洗浄 (4×100 mL) 、真空オーブン中で24時間乾燥した。

#### Tempoカーボンブラック付加体2

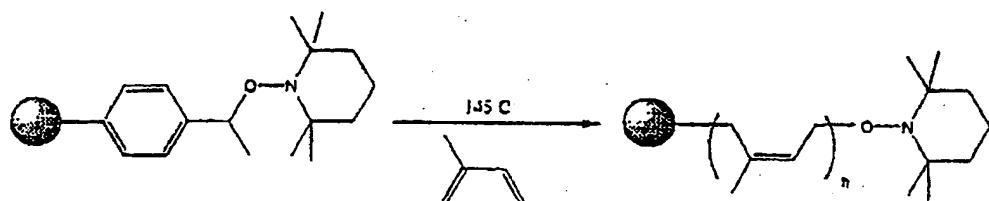
変性カーボンブラック1 (50g、0.4mmol/g、20mmol) をN<sub>2</sub>ガスで30分間パージし、続いてトルエン (250mL) 及びTEMPO (40mmol) を加え、更にt-過酸化ブチル (100mmol) を滴下し加え、液を100℃で48時間加熱した。メタノール (100mL) を加え、変性カーボンブラックを濾過して除き、メタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄した (4×200mL)。

#### ポリ(クロロメチルスチレン) 変性カーボンブラック3

変性カーボンブラック2 (10g、4mmol) をN<sub>2</sub>で30分間パージした後、トルエン (50mL) 及びクロロメチルスチレン (40mmol) を加えた。液を130℃で72時間、窒素下、攪拌しながら加熱した。メタノール (50mL) を加えてから、液を濾過した。残査を洗浄液が無色になるまでメタノールで洗った (4×100mL)。分析を目的とするサンプル用に、更に72時間ソックスレー抽出を実施した。

エチルアニリンをカーボンブラック上でジアゾ化する一方で、同方法はアルキル基またはその他引き抜き可能陽子を含む基が存在する、または化学反応により利用可能となる他の粒子表面にも等しく応用できる。本反応の副産物はtブタノールと未反応のTEMPOのみであることから、精製及び生成物や試薬の再生を容易である。本法は何れの過酸化物によるアルキル基または他の基からの陽子引き抜きにも応用できる。続いて形成された材料はモノマーの付加による”リビング”フリーラジカル重合の開始体として働くか、もしくはモノマーと反応する前に沈殿及び/又は抽出により精製される。元素分析及びTGA分析に拠れば、標準的なTEMPO”リビングフリーラジカルの重合条件下に於いてはTEMPO付加体反応によりポリマーの形成が起こる。この方法は、”リビング”フリーラジカル重合条件下に反応することが既知であるいずれの活性型モノマーの重合にも利用できるだろう。同方法はそれが提供するコストメリットに加え、工業スケールのポリマー変性粒子をもたらすより清浄な経路も提供する。

#### 実施例8



イソプレン (300mL) をパー (Parr) 加圧反応器のTEMPO変性V7H (20g, 0.35mmol/g) に加えた。反応器を密封し、脱気、アルゴンで加圧した。混合体を145°Cで18時間加熱した。得られた黒色懸濁液を、激しく振盪しているメタノール内に沈殿させ、濾過し単離した。黒色の固体物を70°Cで乾燥した。

分析：

イソプレン 48, 32重量% (TGA)

Tg (開始) = 59.25°C

ここに開示された発明の明細及び実際を参考にすれば、当業者にとっては本発

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Search Application No.  
PCT/US 98/22838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 6 C09C1/56 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/00 C09D7/12 C09D11/00 G03G9/09 C08J3/215				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09C C09D G03G C08J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
A	EP 0 707 018 A (XEROX CORP) 17 April 1996 see page 8, line 26 - line 35 see page 11, line 10 - line 20; example 4			1,3,5,8
A	US 5 554 739 A (BELMONT JAMES A) 10 September 1996 see claims 1-13			1,3-5,38
A	US 5 571 311 A (ADAMS CURTIS E ET AL) 5 November 1996 see the whole document			1,38,75
P,A	WO 97 47692 A (CABOT CORP) 18 December 1997 see the whole document			1,38
A	WO 96 18695 A (CABOT CORP) 20 June 1996			
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
25 February 1999		04/03/1999		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer LIBBERECHT, E		

1

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/US 98/22838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0707018	A 17-04-1996	US 5545504 A		13-08-1996
		BR 9504256 A		06-08-1996
		CA 2153718 A		04-04-1996
		DE 69506661 D		28-01-1999
		JP 8176216 A		09-07-1996
		US 5714993 A		03-02-1998
US 5554739	A 10-09-1996	AU 4378596 A		03-07-1996
		AU 692349 B		04-06-1998
		AU 4471996 A		03-07-1996
		AU 4472096 A		03-07-1996
		AU 4472196 A		03-07-1996
		BR 9509137 A		21-07-1998
		BR 9510016 A		28-10-1997
		BR 9510057 A		16-06-1998
		BR 9510058 A		16-06-1998
		CA 2207427 A		20-06-1996
		CA 2207455 A		20-06-1996
		CA 2207475 A		20-06-1996
		CN 1160415 A		24-09-1997
		CN 1175272 A		04-03-1998
		CN 1175268 A		04-03-1998
		CN 1175271 A		04-03-1998
		CZ 9701841 A		12-11-1997
		CZ 9701843 A		15-07-1998
		CZ 9701844 A		15-07-1998
		EP 0797636 A		01-10-1997
		EP 0799282 A		08-10-1997
		EP 0797637 A		01-10-1997
		EP 0797635 A		01-10-1997
		HU 77809 A		28-08-1998
		HU 77797 A		28-08-1998
		HU 77808 A		28-08-1998
		JP 10510862 T		20-10-1998
		JP 10510797 T		20-10-1998
		JP 10510863 T		20-10-1998
		JP 10510864 T		20-10-1998
		NO 972734 A		11-08-1997
		NO 972735 A		13-08-1997
		NO 972737 A		08-08-1997
		PL 320729 A		27-10-1997
		PL 320731 A		27-10-1997
		PL 320736 A		27-10-1997
		SI 9520128 A		30-04-1998
		SI 9520129 A		30-04-1998
		SI 9520130 A		30-04-1998
		WO 9618695 A		20-06-1996
		WO 9618690 A		20-06-1996
		WO 9618696 A		20-06-1996
		WO 9618694 A		20-06-1996
		US 5713988 A		03-02-1998
		US 5672198 A		30-09-1997
US 5571311	A 05-11-1996	AU 4378596 A		03-07-1996
		BR 9509137 A		21-07-1998
		CN 1160415 A		24-09-1997
		EP 0797636 A		01-10-1997
		HU 77797 A		28-08-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

page 1 of 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 98/22838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5571311 A		JP 10510862 T WO 9618695 A US 5630868 A ZA 9510667 A	20-10-1998 20-06-1996 20-05-1997 29-05-1996
WO 9747692 A	18-12-1997	US 5707432 A AU 3307897 A AU 3308697 A WO 9747699 A US 5803959 A	13-01-1998 07-01-1998 07-01-1998 18-12-1997 08-09-1998
WO 9618695 A	20-06-1996	US 5571311 A US 5554739 A AU 4378596 A BR 9509137 A CN 1160415 A EP 0797636 A HU 77797 A JP 10510862 T US 5630868 A ZA 9510567 A AU 692349 B AU 4471996 A AU 4472096 A AU 4472196 A BR 9510016 A BR 9510057 A BR 9510058 A CA 2207427 A CA 2207455 A CA 2207475 A CN 1175272 A CN 1175268 A CN 1175271 A CZ 9701841 A CZ 9701843 A CZ 9701844 A EP 0799282 A EP 0797637 A EP 0797635 A HU 77809 A HU 77808 A JP 10510797 T JP 10510863 T JP 10510864 T NO 972734 A NO 972735 A NO 972737 A PL 320729 A PL 320731 A PL 320736 A SI 9520128 A SI 9520129 A SI 9520130 A WO 9618690 A WO 9618696 A WO 9618694 A US 5713988 A	05-11-1996 10-09-1996 03-07-1996 21-07-1998 24-09-1997 01-10-1997 28-08-1998 20-10-1998 20-05-1997 29-05-1996 04-06-1998 03-07-1996 03-07-1996 03-07-1996 28-10-1997 16-06-1998 16-06-1998 20-06-1996 20-06-1996 20-06-1996 04-03-1998 04-03-1998 12-11-1997 15-07-1998 15-07-1998 08-10-1997 01-10-1997 01-10-1997 28-08-1998 28-08-1998 20-10-1998 20-10-1998 20-10-1998 11-08-1997 13-08-1997 08-08-1997 27-10-1997 27-10-1997 27-10-1997 30-04-1998 30-04-1998 30-04-1998 20-06-1996 20-06-1996 20-06-1996 03-02-1998

Form PCT/ISA/210 (Patent family annex) (July 1992)

page 2 of 2

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 9 C 3/00	4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/00		3/08	4 J 0 3 8
3/08		3/10	4 J 0 3 9
3/10		C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 7/12		11/00	
11/00		201/00	
201/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08	3 6 1
(31) 優先権主張番号	0 9 / 0 8 9, 3 6 3		
(32) 優先日	平成10年6月3日 (1998. 6. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW		
(72) 発明者	デボンポート, ウェイン アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01876, テウクスバリー, ランカスター ドライブ 246		
(72) 発明者	ワーレイ, ラッセル エル. アメリカ合衆国, ペンシルベニア 16505, エリー, パサデナ ドライブ 796		
(72) 発明者	ラワルバリー, シマ アール. アメリカ合衆国, サウス カロライナ 39506, フローレンス, イースト オール ド マリオン ハイウェイ 6173		
(72) 発明者	トウ, ハイルオ アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01802, バーリントン, グルックサイド レー 7		

Fターム(参考) 2C056 FC01  
2H005 CA21 CB07 CB18  
2H086 AA31 BA55  
4F070 AE01 DB03 DC13 DC14 FA15  
4J002 AC011 AC031 AC061 AC071  
AC081 AC111 BB151 BB181  
DA036 DA038 DJ018 FB086  
FD016 FD018 FD147 GM01  
GN01  
4J037 AA01 AA02 AA08 CC06 CC11  
CC15 CC16 CC27 DD05 DD30  
EE02 EE12 EE28 EE43 FF17  
4J038 EA011 GA09 GA13 GA14  
HA026 KA15  
4J039 BA02 BA03 BA13 BA14 BA30  
BA31 BA32 BA33 BA34 BA35  
BA36 BA37 BA38 BA39 BD01  
BE01 CA06 CA07 EA44 GA24

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年2月25日(2003.2.25)

【公表番号】特表2001-521972(P2001-521972A)

【公表日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【年通号数】

【出願番号】特願2000-519040(P2000-519040)

【国際特許分類第7版】

C09C 1/56

B41J 2/01

B41M 5/00

C08J 3/12

3/215

C08L 101/02

C09C 3/00

3/08

3/10

C09D 7/12

11/00

201/00

G03G 9/09

【F I】

C09C 1/56

B41M 5/00 E

C08J 3/12

3/215

C08L 101/02

C09C 3/00

3/08

3/10

C09D 7/12

11/00

201/00

B41J 3/04 101 Y

G03G 9/08 361

【手続補正書】

【提出日】平成12年5月23日(2000.5.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】結合した安定型フリーラジカルを有する粒子、重合変性粒子、およびその製造方法

【特許請求の範囲】

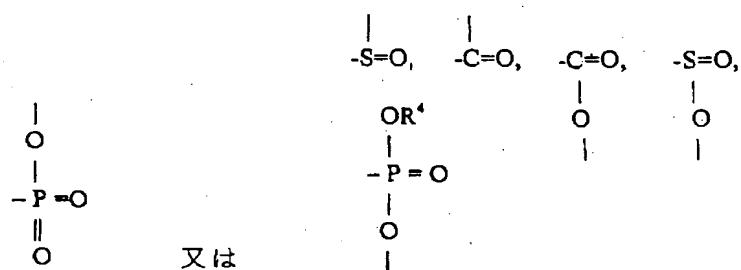
【請求項1】次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

【化1】



式中Aは少なくとも1つの芳香族基、又は少なくとも1つのアルキル基を表し；  
R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【化2】

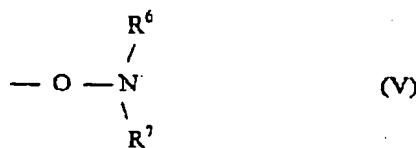


を表し（該式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及びSFRは安定したフ

リーラジカルを表す。

【請求項 2】 該 SFR が次式である請求項 1 の変性粒子：

【化 3】



又は、



式中  $R^6$  及び  $R^7$  は同一または別々で良く、それぞれが置換型又は非置換型アルキル又はシクロアルキル基を表し；または  $R^6$  及び  $R^7$  は共に一つとなりシクロアルキル基を形成する；  $Ar^2$  は芳香族基を表す。

【請求項 3】 該粒子がカーボン生成物、カーボン生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、またはその混合物である請求項 1 の変性粒子。

【請求項 4】 該粒子がグラファイト、ガラス質カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である請求項 1 の変性粒子。

【請求項 5】 該粒子がカーボンブラックである請求項 1 の変性粒子。

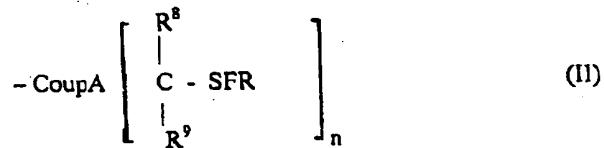
【請求項 6】 該粒子が、シリコン含有種相を少なくとも 1 つ、及び炭素相を少なくとも 1 つ含む凝集体である請求項 1 の変性粒子。

【請求項 7】 該粒子が、金属含有種相を少なくとも 1 つ、及び位炭素相を少なくとも 1 つ含む凝集体である請求項 1 の変性粒子。

【請求項 8】 該 SFR が 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項 1 の変性粒子。

【請求項 9】 a) 少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及び b) 該粒子または凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；

【化 4】



式中CoupA はSiを基本とする基、Tiを基本とする基、Crを基本とする基、又はZrを基本とする基を表し；R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup>（式中R<sup>10</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す）を表し；SFRは安定型フリーラジカル、nは1ないし3いずれかの整数を表す。

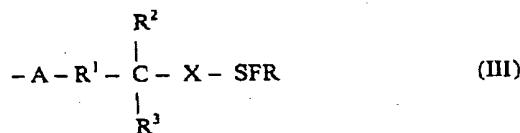
【請求項10】 該金属含有種相がアルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネシウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合体を含む請求項9の変性粒子又は凝集体。

【請求項11】 該SFRが2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項9の変性粒子または凝集体。

【請求項12】 該粒子又は凝集体が、炭素相及び金属含有種相を含む凝集体、又は炭素相及びシリコン含有種相を含む凝集体である、請求項9の変性粒子又は凝集体。

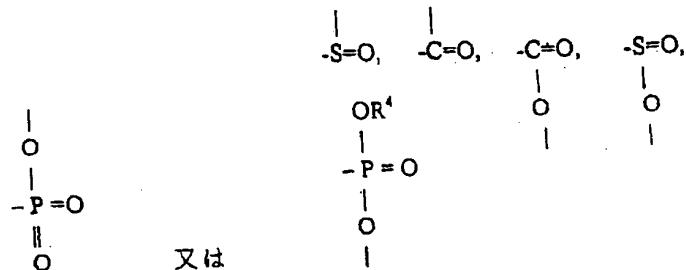
【請求項13】 次式の基が結合した粒子を含む変性粒子：

【化5】



式中のAは少なくとも1つの芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup> は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【化6】



を表し（前記式中  $R^4$  はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$  及び  $R^3$  は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$ を表し（該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及び  $SFR$  は安定したフリーラジカルを表し；そして  $X$  は少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す。

【請求項14】 該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、又はその混合体である、請求項13の変性粒子。

【請求項15】 該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項13の変性粒子。

【請求項16】 該粒子が少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体である、請求項13の変性粒子。

【請求項17】 該粒子が少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体である、請求項13の変性粒子。

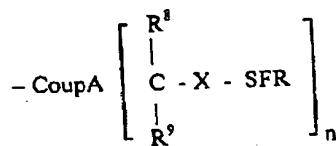
〔請求項13〕 該粒子がカーボンブラックである請求項13の変性粒子。

【請求項18】 該粒子がカーボンナノチューブである請求項17の定義に該当する。  
【請求項19】 該SFRが2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、又はその誘導体である請求  
、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求  
項13の変性粒子または凝集体。

【請求項 20】 a) 少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及び b) 該粒子または

凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；

【化7】



式中CoupA はSiを基本とする基、Tiを基本とする基、Crを基本とする基、又はZrを基本とする基を表し；R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup>（式中R<sup>10</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、またはアリール基を表す）を表し；SFRは安定型フリーラジカルを表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表し；又nは1ないし3いずれかの整数を表す。

【請求項21】 該金属含有種相がアルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネシウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、テルル含有種相、バリウム含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合体を含む請求項20の変性粒子又は凝集体。

【請求項22】 該粒子又は凝集体が、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、又は少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類のシリコン含有種相を含む凝集体である、請求項20の変性粒子又は凝集体。

【請求項23】 該SFRが2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項20の変性粒子または凝集体。

【請求項24】 -SFR基を含有する基が直接結合し、該-SFRが安定型フリーラジカルである粒子を含む変性粒子。

【請求項25】 該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸

化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、又はその混合体である、請求項24の変性粒子。

【請求項26】 該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項24の変性粒子。

【請求項27】 該粒子がカーボンブラックである請求項24の変性粒子。

【請求項28】 該SFRが2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項24の変性粒子または凝集体。

【請求項29】 次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

- X - SFR -

式中、SFRは安定型フリーラジカルを表し、Xは該粒子に直接結合し、少なくとも1種類の重合可能モノマーにより形成されたポリマーを表す。

【請求項30】 該粒子が炭素生成物、炭素生成物以外の着色色素、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、又はその混合体である、請求項29の変性粒子。

【請求項31】 該粒子がグラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項29の変性粒子。

【請求項32】 該粒子がカーボンブラックである請求項29の変性粒子。

【請求項33】 該SFRが2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項29の変性粒子または凝集体。

【請求項34】 該重合可能なモノマーがビニル、又はジエン含有モノマーである請求項29の変性粒子。

【請求項35】 結合したビニルまたはジエン置換芳香族基またはアリル基を持つ粒子を、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応せし

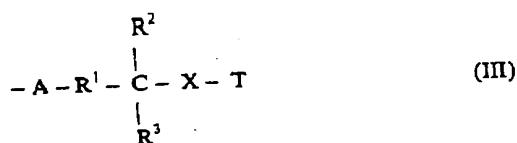
めることを含む、請求項1の変性粒子の調製方法。

【請求項36】 請求項1の変性粒子を、重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応せしめることを含む請求項13の変性粒子調製方法。

【請求項37】 安定型フリーラジカルを粒子と共に80°C以上の温度に加熱することを含む、請求項24の変性粒子調製方法。

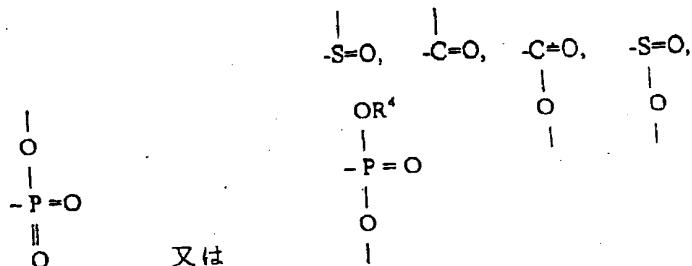
【請求項38】 次式を持つ結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

【化8】



式中のAは少なくとも1種類の芳香族基あるいは少なくとも1種類のアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【化9】

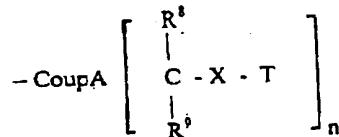


を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し；そしてTは停止成分を表す。

【請求項39】 a) 少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一種類の炭素相及び少なくとも一種類のシリカ含有種相を含む凝集体、

リコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、または金属水酸化物、及びb) 該粒子または凝集体に結合する以下の式を持つ基を含む変性粒子又は凝集体；

【化10】



式中CoupA はSiを基本とする基、Tiを基本とする基、Crを基本とする基、又はZrを基本とする基を表し；R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NH<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup> (式中R<sup>10</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す) を表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されたポリマーを表し；Tは停止成分、及びnは1ないし3いずれかの整数を表す。

【請求項40】 次式を持つ結合基を有する粒子を含む変性粒子：



式中Xは該粒子に直接結合する、少なくとも1種類の重合可能モノマーにより形成されるポリマーを表し；そしてTは停止成分を表す。

【請求項41】 少なくとも1種類のエラストマー及び請求項38の凝集体、及び随意にカップリング剤を含むエラストマー組成体。

【請求項42】 該エラストマーが天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、エマルジョンSBR、液体SBR、官能化SBR、NBR、ブチルゴム、EPDM、EPM または1,3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、またはその誘導体に基づく、あるいは含むホモ-又はコ-ポリマーを含む請求項42のエラストマー組成体。

【請求項43】 さらに架橋剤、補強充填剤、カップリング剤、加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤、またはその組合せを含む、請求項41のエラストマー組成体。

【請求項44】 さらにシリカ、カーボンブラックまたはその混合体を含む請求項41のエラストマー組成体。

【請求項45】 さらにシリカ、カーボンブラック、有機結合基を持つ変性カーボンブラック、変性シリカ、少なくとも一部をシリカに被覆されたカーボンブラック、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類のシリコン含有種相を含む凝集体、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、またはその組合せを含む、請求項41のエラストマー組成体。

【請求項46】 該エラストマー組成体が高温に於いて低ヒステレシスを持ち、該高温が20ないし100℃である請求項41のエラストマー組成体。

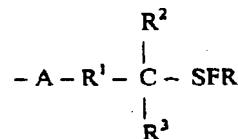
【請求項47】 請求項41のエラストマー組成体を含むタイヤまたはそのコンパウンド。

【請求項48】 請求項41のエラストマー組成体より作られた成分を少なくとも1種類含む製品。

【請求項49】 該製品がタイヤ成分、タイミングベルト、又は動力伝達ベルトである請求項48の製品。

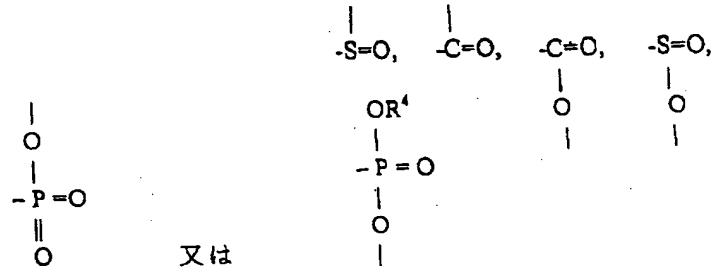
【請求項50】 a) 引き抜き可能な陽子を含み、該陽子が引き抜かれた場合には炭素中心ラジカルが残る基を伴う芳香族基又はアルキル基を持つ粒子を、  
b) 活性型フリーラジカル源、及びc) 安定型フリーラジカル源と反応せしめる  
ことを含む、次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子の製造方法：

【化11】



式中のAは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

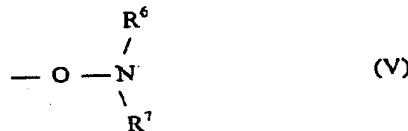
【化12】



を表し（前記式中  $R^4$  はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$  及び  $R^3$  は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$  を表し（該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）； $X$  は少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されるポリマーを表し；そして  $T$  は停止成分を表す。

【請求項 5 1】 該 SFR が次式である請求項 1 の方法：

【化 1 3】



又は



式中  $R^6$  及び  $R^7$  は同一でもまた別々でも良く、それぞれ置換型又は非置換型のアルキルあるいはシクロアルキル基を示し；または  $R^6$  及び  $R^7$  は一つになりシクロアルキル基を形成そ； $Ar^2$  は型芳香族基を表す。

【請求項 5 2】 該粒子が炭素生成物、金属酸化物、金属水酸化物またはその混合体である請求項 50 の方法。

【請求項 5 3】 該粒子がグラファイト、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、またはその混合体である、請求項 50 の方法。

【請求項 5 4】 該粒子がカーボンブラックである請求項 50 の方法。

【請求項 5 5】 該粒子が、シリコン含有種相及び炭素相を含む凝集体である請求項 50 の方法。

【請求項 5 6】 該粒子が、金属含有種相及び炭素相を含む凝集体である請求項50の方法。

【請求項 5 7】 該安定型フリーラジカル源が2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である請求項50の方法。

【請求項 5 8】 該活性型フリーラジカル源が有機酸化物またはアゾ開始体を含む請求項50の方法。

【請求項 5 9】 該活性型フリーラジカル源が過酸化ベンゾイルである請求項50の方法。

【請求項 6 0】 該活性型フリーラジカルがt-ブチル過酸化物を含む請求項50の方法。

【請求項 6 1】 引き抜き可能な陽子を持ち、陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残すことができる当該基が、オレフィン結合のアルファ位に水素原子を持つアルキル基またはアルケン基を含む請求項50の方法。

【請求項 6 2】 引き抜き可能な陽子を持ち、陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残すことができる当該基がC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基を含む、請求項50の方法。

【請求項 6 3】 該C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、またはヘキシル基である、請求項62の方法。

【請求項 6 4】 該C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基がエチル基である、請求項62の方法。

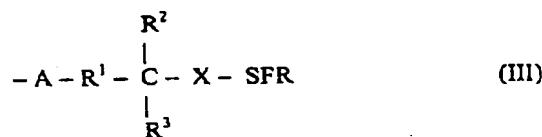
【請求項 6 5】 該芳香族基またはアルキル基をまず粒子上に結合し、続いて引き抜き可能な陽子を含む持ち、陽子引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す該基を芳香族基又はアルキル基上に結合する、請求項50の方法。

【請求項 6 6】 引き抜き可能な陽子を含む持ち、陽子引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す結合基を持つ芳香族基またはアルキル基をまず形成し、続いて該芳香族基またはアルキル基を直接粒子に結合しそれを粒子上に結合する請求項50の方法。

【請求項 6 7】 さらに該変性粒子を重合可能なモノマーと反応し、次式を

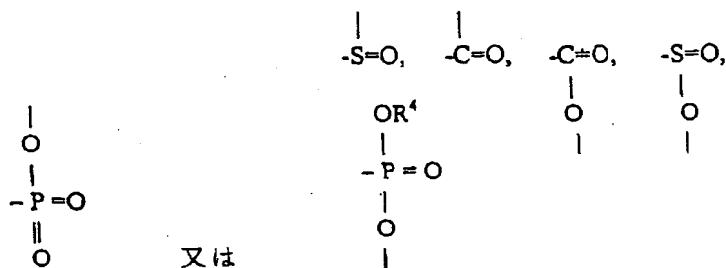
有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子を形成せしめる請求項50の方法：

【化14】



式中のAは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【化15】



を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；SFRは安定したフリーラジカルを表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なモノマーより形成されたポリマーを表す。

【請求項68】 該重合可能なモノマーがビニル又はジエン含有モノマーである請求項67の方法。

【請求項69】 さらに-SFR基の停止を含む請求項67の方法。

【請求項70】 該停止が、不均化反応による-SFR基と陽子との置換、またはSFR基以外の化学基との交換により実施される請求項69の方法。

【請求項71】 該化学基がヒドロキシ基またはハロゲン基である請求項70の方法。

【請求項72】 レジン粒子及び請求項38の変性粒子を含むトナー組成体。

【請求項73】 レジン粒子及び請求項39の変性粒子を含むトナー組成体。

- 【請求項 7 4】 レジン粒子及び請求項40の変性粒子を含むトナー組成体。
- 【請求項 7 5】 インク賦形剤及び請求項38の変性粒子を含むインク組成体
- 【請求項 7 6】 インク賦形剤及び請求項39の変性粒子を含むインク組成体
- 【請求項 7 7】 インク賦形剤及び請求項40の変性粒子を含むインク組成体
- 【請求項 7 8】 インクジェットインク賦形剤及び請求項38の変性粒子を含むインクジェットインク組成体。
- 【請求項 7 9】 インクジェット賦形剤及び請求項39の変性粒子を含むインクジェット組成体。
- 【請求項 8 0】 インクジェット賦形剤及び請求項40の変性粒子を含むインクジェット組成体。
- 【請求項 8 1】 溶媒及び請求項38の変性粒子を含むコーティング組成体。
- 【請求項 8 2】 溶媒及び請求項39の変性粒子を含むコーティング組成体。
- 【請求項 8 3】 溶媒及び請求項40の変性粒子を含むコーティング組成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明はカーボンブラックの様な、ブロックラジカル源を有する変性粒子形成を可能にする結合安定遊離型ラジカルを有する粒子に関する。本発明はさらにこの様な変性粒子を調子し、また利用する方法に関する。

【0002】

重合系中の熱安定剤としてのカーボンブラックの役割についてはW. L. Hawkins, R. H. Hansen, W. Matreyek, F. H. Winslow: *J. Applied Polymer Science*, vol. 1, 37-42 ページ、1959 ; J. T. Cruver, K. W. Rollmann: *J. Applied Polymer Science*, vol. 8, 1169-83ページ、1964及びG. Ivan, M. Giurgina: *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 29, 8号、639-656 ページ、1984年に考察されている。各考察では、カーボンブラック表面上のフェノール又はキノンの酸素基がラジカル捕捉体また

は過酸化物分解剤として機能するメカニズムが論じられている。しかし当業者は、これらの部位が重合工程の開始部位には利用できないと考えていた。

【0003】

Belmont ら (J. A. Belmont, J. M. Funt: International Rubber Conference, Essen, Germany, June 24-27 1991) はカーボンブラック表面上に、典型的には0.1~0.4 マイクロモル/平方メーターの幅で過酸化水素基が存在することを見いだした。しかし、これら過酸化水素基の大部分 (80%以上) は200 °Cの熱処理に対し熱安定であり、従ってラジカル重合の潜在的開始部位と考えることはできない。

【0004】

Tsubokawa ら (K. Fujiki, N. Tsubokawa, Y. Sone: Polymer J., vol22, 8号, 661-70ページ、1990、及びN. Tsubokawa: Prog. Polymer Science, vol17, 417-70ページ、1992) は、カーボンブラック表面上の活性化酸素基を利用します官能基を結合させ、こうして活性化したカーボンブラック表面よりポリマーを成長させることについて論じている。典型的な例には、グリシジル基がカーボンブラック表面上のフェノールの水酸基と反応し、ビニル官能性を提供するグリシジルメタクリレートの利用；イソシアネート基がフェノールの水酸基と反応し、続いてアゾ基の熱分解によりアルキルラジカルが生じる4,4'アゾビス-(4-シアノバレリアン酸) 反応；及びその後陰イオン性重合の開始位置として利用できるフェノール水酸基とブチルリチウムの反応、を含む。

【0005】

これらアプローチは全て、カーボンブラック上に酸素基が存在することを必要とする。上記のアプローチに対し、典型的なファーネスカーボンブラックあるいはサーマルカーボンブラック上に存在する反応性のヒドロキシル基およびカルボキシル基のレベルは、典型的には0.01~0.1 マイクロモル/平方メーターであることから、潜在的開始部位の数は極めて少ない。

【0006】

更にこれら活性部位からの重合の大部分は、鎖の結合反応、カーボンブラック表面上の未反応酸素基の結合、及び/又は鎖停止剤の付加により不可逆的に停止

する鎖のフリーラジカル重合に通常見られる様式で起こると考えられる。いずれの場合も、重合を再開始することはできない。従って、上記制限を解決するには、安定したフリーラジカルが結合した粒子を提供する必要がある。

発明の要旨

本発明の目的によれば、本発明は次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子に関する：

【0007】

【化16】

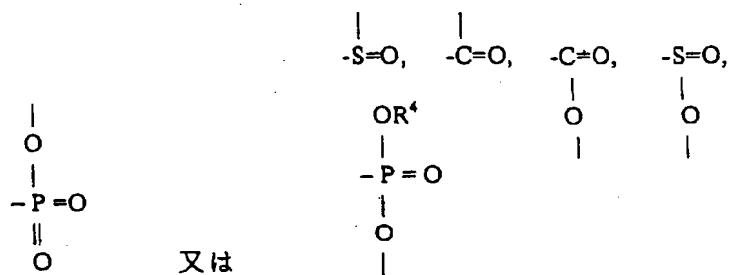


【0008】

式中Aは芳香族基またはアルキル基を；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【0009】

【化17】



【0010】

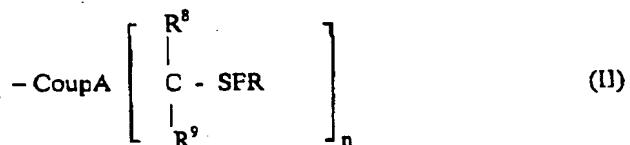
を表し（前記式中R<sup>4</sup>はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（該R<sup>5</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、またはアリール基を表し）；及びSFRは安定したフリーラジカルを表す。

【0011】

本発明はさらに、粒子または凝集体がカーボン-メタル多重相凝集体、カーボンシリコン含有種多重相凝集体、金属酸化物、あるいは金属水酸化物である、変性粒子又は凝集体に関する。粒子または凝集体に結合する基は下式を有する：

【0012】

【化18】



【0013】

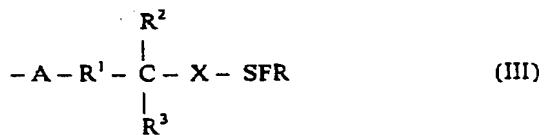
式中CoupA はSi- 含有基、Ti- 含有基、Cr- 含有基、又はZr- 含有基を表し；R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>HR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup> (式中R<sup>10</sup>は同一または別々に水素、アルキル基、またはアリール基を表す) を表し；SFRは安定型フリーラジカル、nは1ないし3いずれかの整数を表す。

【0014】

更に本発明は、結合ポリマーまたはブロックラジカル源を伴う変性粒子にあって、該変性粒子が下式の結合基を持つものに関する：

【0015】

【化19】

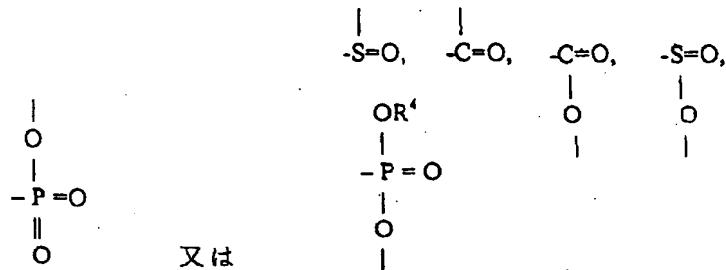


【0016】

式中のXはブロックラジカル源、又は少なくとも1つの重合可能なビニル、あるいはジエンをベースとしたモノマーより形成されたポリマーであり、Aは芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup> は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【0017】

【化 20】



[0018]

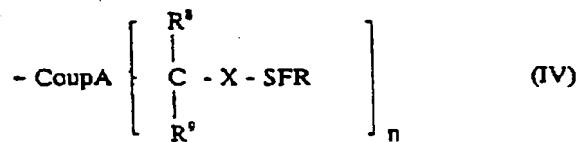
を表し（前記式中  $R^4$  はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$  及び  $R^3$  は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は  $-SR^5$  を表し（該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及び  $SFR$  は安定したフリーラジカルを表す。

[0019]

本発明はまた、結合したポリマーを有する別の変性粒子にも関連する。該粒子はカーボン-メタル多重相凝集体、カーボン-シリコン含有種多重相凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物である。粒子に結合する基は次式で表される：

[0020]

【化21】



【0021】

式中CoupA はSi- 含有基、Ti- 含有基、Cr- 含有基、又はZr- 含有基を表し；R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NRHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、または-SR<sup>10</sup> (式中R<sup>10</sup>は同一または別々に、アルキル基、またはアリール基を表す) を表し；SFRは安定型フリーラジカルを表し、Xはブロックラジカル源、又は少なくとも1の重合可能なビニルあるいはジエ

ン含有モノマーより形成されるポリマーであり、そしてnは1ないし3いずれかの整数である。

【0022】

本発明は、更にこれら様々な変性粒子を調整するため、及び使用するための方法に関する。該方法は、アルキル基で置換されたビニルが結合している粒子を反応性フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応せしめ、反応生成物を形成させることを含む。本応用はさらに、反応生成物を重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応させ、結合プロックラジカル源またはポリマーを持つ修飾粒子を形成することにも関する。

【0023】

本発明はさらに次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子を作成する方法に関する：

【0024】

【化22】

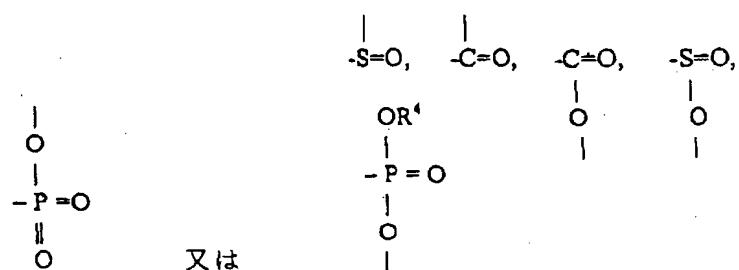


【0025】

式中Aは芳香族基またはアルキル基を；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、

【0026】

【化23】



【0027】

を表し（前記式中  $R^4$  はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$  及び  $R^3$  は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$  を表し（該  $R^5$  は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及び  $SFR$  は安定したフリーラジカルを表し、該方法は、a) 引き抜き可能な陽子を含み、該陽子が引き抜かれた場合には炭素中心ラジカルが残る基を持つ芳香族基又はアルキル基を結合した粒子にb) 反応性フリーラジカル源、及びc) 安定フリーラジカル源を反応せしめることを含む。

【0028】

更に本発明は、有機基が粒子に直接結合される、 $-SFR$  基を有する有機基含有粒子を含む変性粒子に関する。また変性粒子は、有機基が粒子に直接結合している $-X-SFR$  基を有する有機基含有粒子でも良い。

本発明は更に $-SFR$  基が例えば水素原子、ヒドロキシ基、又はハロゲン基の様な末端成分により置換あるいは停止されているポリマー変性粒子、又は凝集体に関する。

【0029】

上記の一般的記述及び以下の詳細な説明は共に単なる例示及び説明を目的とするものに過ぎなく、請求の範囲に係る本発明の更なる説明を提供するためと理解すべきである。

発明の詳細な説明

実施態様の一つでは、本発明は次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子に関する：

【0030】

【化24】



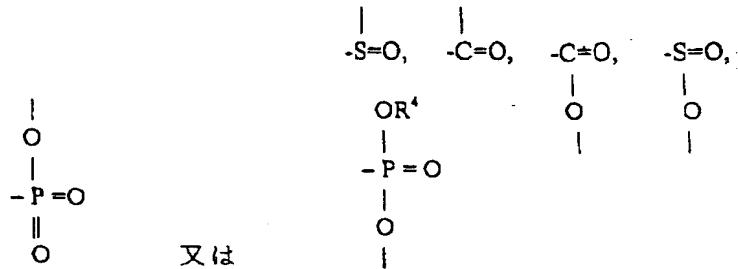
【0031】

式中  $A$  は粒子に結合する芳香族基またはアルキル基を； $R^1$  は結合、アリーレン

基、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-OR^4-$ 、 $-NR^4-$ 、

【0032】

【化25】



【0033】

を表し（前記式中 $R^4$ はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； $R^2$ 及び $R^3$ は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$ 又は $-SR^5$ を表し（該 $R^5$ は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）；及び $SFR$ は安定したフリーラジカルを表す。

【0034】

変性される粒子は、式（I）～（IV）の様な本書添付記載の式のいずれかにより表される基を有することができるいずれの粒子でも良い。好ましくは、式（I）及び（III）の基に関する好適実施例では $-SFR$ 及び $-X-SFR$ は炭素結合を介し粒子上に好ましく結合されることから、粒子は炭素活性部位を持つことが好ましい。例えば、粒子は炭素製品、炭素製品以外の色素、金属酸化物（例えばシリカ）、金属水酸化物、炭素相及びシリコン含有種相を含む多重相凝集体、炭素相及び金属含有種相を含む多重相凝集体等である。炭素は結晶型及び／又はアモルファス型である。炭素生成物の例としては、グラファイト、カーボンブラック、ガラス質炭素、活性チャコール、活性炭、カーボンファイバー、及びその混合体を含むが、これに限定されない。上記の微細分割形状が好ましい。最も好ましくは、粒子は炭素生産物であり、またカーボンブラックが最も好ましい。

【0035】

炭素相及びシリコン含有種相を含む多重相凝集体もシリコン処理カーボンブラ

ック凝集体と考えることができ、又炭素相及び金属含有種相を含む多重相凝集体は、シリコン含有種及び／又は金属含有種が炭素相同様に凝集体の相である限り、金属処理カーボンブラック凝集体と考えることができる。多重相凝集体は離散カーボンブラック凝集体と分散シリカ又は金属凝集体の混合体ではなく、シリカでコートされたカーボンブラックではない。むしろ、本発明に利用される多重相凝集体は、凝集体の表面、またはその近傍（しかし凝集体内には及ばない）及び／または凝集体内に少なくとも1のシリコン含有、又は金属含有濃縮領域を含む。

【0036】

即ち凝集体は少なくとも2種類、1つはカーボンであり、もう一つはシリコン含有種、金属含有種又は両方である相を含む。凝集体の一部になり得るシリコン含有種は、シリカ結合剤の様なカーボンブラック凝集体には結合していないが、実際には炭素相として同凝集体の一部となっている。例えば炭素相及びシリコン含有種相を持つ多重相凝集体をSTEM-EDX下に調べると、シリコン含有種に対応するシリコンシグナルは、個々のカーボンブラック凝集体中に存在することが判明した。例えばシリカ及びカーボンブラックの物理混合体を比較すると、STEM-EDX試験よりシリカとカーボンブラック凝集体が明らかに分離していることが示される。

【0037】

金属処理済みカーボンブラックは、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体である。金属含有種は、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、錫、アンチモン、クロム、ネオジム、鉛、テルル、バリウム、セシウム、鉄及びモリブデンを含有する化合物を含む。好ましくは、金属含有種相はアルミニウム-又は亜鉛-含有種相である。金属含有種相は、少なくとも凝集体の一部に分布しており、凝集体の内在性部分である。

【0038】

さらに、1種類以上の金属含有種相を含む金属処理済みカーボンブラックを得ること、または金属処理済みカーボンブラックがシリコン-含有種相及び／又は

ホウ素含有種相も含むことも、本発明の範囲内である。例えば、本発明の金属処理済みカーボンブラックは炭素相、アルミニウム含有種相及び亜鉛含有種相を含む集合体を有することができる。従って、本発明に用いる多重相集合体は、2種類またはそれ以上の金属含有種相及び／又は追加の非金属種相を有することができる。

【0039】

本発明の目的にとては、多重相内に存在するシリコン成分及び／金属成分は約0.1ないし約25重量%であることが好ましく、より好ましくは凝集体の重量当たり約0.5重量%ないし約10重量%であり、最も好ましくは約0.2重量%ないし約5.4重量%である。

多重相凝集体製造の詳細は、1995年5月22日出願、米国特許出願番号08/446,141；1995年5月22日出願08/446,142；1995年9月15日出願08/528/895；及び1996年11月22日出願08/750,017に説明されており、これは1996年、3月27日出願のPCT番号W096/37547、1997年3月27日出願の米国特許出願番号08/828,785、1997年4月18日出願の米国特許出願番号08/837,493及び1998年4月7日出願の09/061,871の国際出願段階である。これら特許出願は全て、その全体が本願でも参照され取り入れられている。

【0040】

シリカコートされたカーボン生成物も、本願でも全体的に参照されて取り入れられている1996年11月28日公開のPCT出願番号W096/37547に記述の様に、粒子として利用することができる。

有色色素は、芳香族基又はアルキル基の付加により修飾できる色素であればいずれでもよい。カーボンブラック以外の有色色素としては、黒、青、茶、シアン、緑、紫、マゼンタ、赤、黄及びその混合色が含まれるが、これに限定されるものではない。有色色素の好適分類には、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン及び（チオ）インジゴが含まれるが、これらに限定されるものではない。有色色素及び結合芳香族基またはアルキル基による有色色素製造法に関する具体例及び追加情報は、ここにその全体が参照され取り込まれ

ているPCT公開番号W097/47699に記述されている。

【0041】

本発明に有用な粒子は、例えば約10nmないし約500nm、好ましくは約20nmないし約250nmの一般的範囲の一次粒径を有しており、また一次凝集体の大きさの一般的範囲は約50nmないし約100μmであり、好ましくは約50nmないし約10μmであり、更に好ましくは約75nmないし約1μmである。これら粒子のBET表面積としては好適な面積であれば何れでもよく、好ましくは約10m<sup>2</sup>/g～約2000m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは約10m<sup>2</sup>/gないし約1,000m<sup>2</sup>/gであり、更に好ましくは約50m<sup>2</sup>/g～500m<sup>2</sup>/gである；及び粒子構造は好ましくは約100cc/100gないし約1000cc/gの範囲であり、より好ましくは約50cc/100gないし約200cc/100gである。

【0042】

重合前に粒子に直接結合したSFR基の数は、有效地に結合できる何れの量でもよい。例えば、SFR基の数は約0.01mmole/g（粒子重量）ないし約10nmole/gの範囲、又は約0.1mmole/gないし約4mmole/g、あるいは約0.05mmole/gないし4mmole/g、又は約0.5mmole/gないし約3mmole/g、又は約0.1mmol/gないし約2mmol/gである。

【0043】

粒子が炭素相とシリコン含有種相を含む粒子に様な多重相凝集体の場合、式(I)又は(III)の基が、排他的でないとしても、少なくとも炭素相上に結合していることが好ましい。

少なくとも1の芳香族基又はアルキル基を表すA基に関しては、いずれの芳香族基又はアルキル基も利用できる。後述する重合可能モノマーとは異なり、芳香族基又はアルキル基はポリマーではなく、また重合しない。例にはアリーレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。好適なアリーレン基には、フェニレン及びナフタレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。芳香族基は、1又はそれ以上の環を含有する不飽和型環状炭化水素を含むが、これに限定されるものではない。芳香族基は置換型又は非置換型である。芳香族基にはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、アントラセチル等）及びヘテロアリール基（例えばイミダゾリル、パラゾリル、ピリジニル、チエニル、チアゾリル、

フルイル、トリアジニイル、インドリル等) が含まれる。アルキル基はC<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>アルキル基が好ましく、及び分枝型又は非分枝型であり、エチルが好ましい。

【0044】

R<sup>1</sup> に関して、好適なアリーレン基にはベンゼン環含有基が好ましいが、これに限定されるものではない。好適なアルキレン基には、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>アルキレン含有基が含まれるが、これに限定されるものではない。これらの基は直鎖状、分枝状、または不飽和型でも良い。これらアリーレン基及びアルキレン基の例はR<sup>4</sup>の例としても考えることができる。R<sup>4</sup> に関し、好適アルキル基はC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基であり、より好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アルキル基であり、そして好適アリール基はフェニル、ビフェニル及びナフチルである。

【0045】

R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> については、同一又は別々でも良く、アルキル基(例えばC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基)の例にはメチル、エチル、プロピル、ブチル等が含まれるが、これに限定されるものではない。好ましくは、アルキル基はC<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アルキル基である。アリール基の例には、フェニル、ビフェニル及びナフチルが含まれるが、これに限定されるものではない。ここに記すアルキル及びアリール基及び全体を通し記述されるアリーレンお及びアルキレン基、並びに本発明の目的に合わせ非置換又は置換することができる。

【0046】

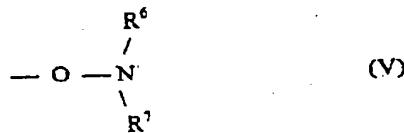
好適なフリーラジカルであるSFRは、粒子上結合基の残り部分を覆うことができば何れのラジカルでも良い。SFRの例には、2,2,5,5-テトラメチルピロリジニルオキシ及び2,2,6,6-テトラメチルピベリンジニルオキシ、有機ヒドラジ化合物、有機ベダジル化合物、有機アロキシ化合物(例えば2,4,6 トリ第3ブチルフェノキシラジカル、ガルビノキシル(2,6ジ第3ブチルアルファ3,5ジ第3ブチルオキソ2,5クロロヘキサジン-1イリデンバラトリオキシ)ラジカル)、不対原子が炭素上にあるアリールルキルまたはアリールシクロアルキル、置換型トリフェニルメチル、置換型トリフェニルアミン、及びこれら化合物の誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。

【0047】

本発明に使用されるSFRは下式を持つことが好ましい：

【0048】

【化26】



【0049】

又は、



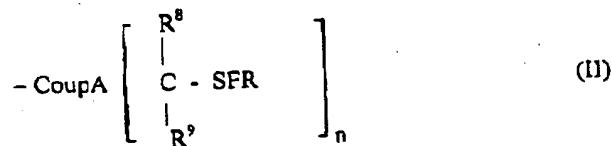
式中R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は同一でもまた別々でも良く、それぞれ置換型又は非置換型のアルキルあるいはシクロアルキル基を示し；またはR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は共になりシクロアルキル基を形成する；Ar<sup>2</sup>は置換型又は非置換型芳香族基を表す。アルキル基及び芳香族基の代表例は置換型R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>に関する前述例に同じである。

【0050】

本発明の別の実施態様は、式(I)の基が結合した変性粒子及び凝集体に関する。粒子は金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1の炭素相及び少なくとも1の金属含有種相を含む凝集体、あるいは少なくとも1の炭素相及び少なくとも1のシリコン含有種相を含む凝集体である。この粒子又は凝集体に結合する基は化式を有する：

【0051】

【化27】



【0052】

式中CoupAはSi-含有基、Ti-含有基、Cr-含有基、又はZr-含有基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一又は別々に、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-N

$HR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$ 、または $-SR^{10}$ （式中 $R^{10}$ は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表す）を表し；SFRは安定型フリーラジカル、nは1ないし3いずれかの整数を表す。好ましくは、CoupAは粒子又は凝集体に結合し、特にSi-含有基の場合にはCoupAの一部を形成できる酸素ラジカルを介し結合する。

【0053】

Si-含有基の例には、ジメチルシリルメチル、ジアルコキシリルメチル等が含まれるが、これに限定されるものではない。Ti-含有基の例には、アルファ置換型トリアセチルチタン等が含まれるが、これに限定されるものではない。Zr-含有基の例には、ジアルファメトキシネオペンチルジルコネート、アルミニウムジルコネート等が含まれるが、これに限定されることはない。

【0054】

$R^8$ 及び $R^9$ の例は、上記置換基 $R^2$ 及び $R^3$ と同一で良い。同様に、置換基 $R^{10}$ の例も上記置換基 $R^5$ と同一で良い。また、SFRも上記に同一である。

例えば式（I）の様な式の結合基を有する変性粒子は、以下の様式にて作ることができる。カーボンブラックの様な粒子は、まず粒子に結合したビニル置換芳香族基、又はビニル置換アルキル基を持つことができる。この結合は、ここにその全てが参照され、取り込まれているPCT国際出願番号W096/18688及び米国特許第5,559,169号、5,559,169号；5,571,311号、並びに米国特許出願番号08/572,525記載の方法で実施できる。

【0055】

続いて、ビニル置換芳香族基又はビニル置換アルキル基を結合した粒子を、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と十分な時間及び十分な温度で処理し、式（I）の様な結合基を持つ変性粒子を形成させる。安定型フリーラジカル源に対する活性型フリーラジカル源のモル比は、約0.7ないし約2.0であり、好ましくは約0.9ないし約1.1である。活性型フリーラジカル源の例には、過酸化ベンゾイルの様な有機過酸化物、及びアゾビスイソブチルニトリルの様なアゾ開始体等が含まれるが、これに限定されるものではない。活性型フリーラジカル源は粒子上に存在するビニル芳香族基、又はビニルアルキル基と反応するの

に十分な量存在している。好ましくは、反応型ラジカル源量は約0.01mmoles/g (粒子重量) ないし10mmoles/gであり、より好ましくは約0.01ないし5mmoles/gである。

【0056】

あるいは、本発明の変性粒子は、まず式(I)の様な上記式の基を形成することで作製できる。好ましくは、安定型フリーラジカル基は、それが利用される場合には芳香族基のメタ位又はパラ位に結合される。次に、安定型フリーラジカル基を持つ芳香族基又はアルキル基を有する基を、上記参照特許中の方法によりジアゾニウム処理し粒子に結合するが、この場合上記参照特許記載の方法により上記の式の基の1つを含むジアゾニウム塩がまず形成される。続いて式の基は粒子上に結合することができる。それほど好ましくない方法では、本発明の式は粒子上のヒドロキシル基又はカルボニル基を通じて粒子に結合できる。また、本発明の変性粒子は、少なくとも1のアルコキシシリル、アルコキシチタニル、又はアルコキシジルコニル基を含む安定型フリーラジカル化合物を粒子に結合することにより形成することができ、具体的工程では金属酸化物又は金属水酸化物、またはカーボン表面が好ましい。この具体的実施態様では、式(II)または(IV)の基を粒子に結合する。

【0057】

別の工程では、変性粒子はまず芳香族基又はアルキル基を受け取り、それを化合物と反応させてSFRが存在することを除き上記式に同じ基を形成させることで作製できる。言い換えれば、式A-R<sup>1</sup>-C R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>を有する基をまず形成し、続いてSFRをこの基に結合し、次に粒子に結合できる本発明の式(I)の基を形成する。この工程では、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素であることが好ましい。

【0058】

関連する工程には、式A-R<sup>1</sup>-C R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>を有する基の様な芳香族基又はアルキル基をまず受け取り、続いて例えば上記の方法によりジアゾニウム処理しこれを粒子上に結合し、さらにSFR基を結合して本発明の式(I)の基を形成することを含む。本発明の実施例7にはこの工程の具体的実施態様が示されている。より詳細には、本工程は、後に炭素中心ラジカルが残る引き抜き可能な陽子を

含む基が粒子に直接結合した芳香族基又はアルキル基上に結合している陽子引き抜き反応を含む。この工程の例としては、芳香族基又はアルキル基がまず粒子に結合でき、続いて引き抜き可能陽子を含む基、又は引き抜き可能な陽子を含む芳香族基あるいはアルキル基が、例えば上記ジアゾニウム処理により粒子上に結合できる。次に、活性型フリーラジカル源及び安定型フリーラジカル源と引き抜き可能な陽子を含む基を持つ芳香族基またはアルキル基を結合した粒子を十分な時間と十分な温度で反応させ、式(I)の様な結合基を持つ変性粒子を形成させる。この式(I)の様な結合基を持つ変性粒子は続いて、前記式(III)の様な基を結合するポリマーを得るための重合反応に供することができる。この工程では、活性型フリーラジカル源は引き抜き可能な陽子を持つ基より陽子を引き抜き、その結果炭素中心ラジカルがのこされ、これにより安定型フリーラジカル源がそれに結合可能となり、前記式(I)の様な本発明の変性粒子が作られる。炭素中心ラジカルを残す引き抜き可能陽子を含む基の例には、アルキル基、オレフィン結合を形成するアルファ位に水素原子を持つアルケン等が含まれる。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基がある。本工程に関する活性型フリーラジカル源は過酸化ベンゾイル及びt-ブチル過酸化物の様な有機過酸化物である。安定型フリーラジカル源の例は上記の通りであり、本工程についても同じである。本工程はまた変性粒子集合体が式(II)及び(IV)の基の様な結合基を有する場合にも適用できる。

#### 【0059】

あるいは、本発明の変性粒子の作製工程は3段階の工程で実施でき、まずアルキルまたは芳香族基を粒子に結合せしめ、続いて式R<sup>1</sup> - C - R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>を有する基を芳香族基又はアルキル基に結合する。そして第3段階でSFRをR<sup>1</sup> - C - R<sup>2</sup> R<sup>3</sup>基に結合することができる。

又、上記式の1つの結合基を持つ変性粒子の作製では、ビニル置換型アミノ芳香族またはアルキル化合物、又はビニル置換アルコキシシリル、チタニル、又はジルコニル誘導体をジアゾ化することで、脂肪族ビニル基を粒子表面に結合することができる。続いてビニル基は有機過酸化物及び有機酸化物の様な安定型フリーラジカルと反応し、そして安定型フリーラジカルはビニル基の少なくとも1%

と、好ましくはビニル基の約50ないし約100 %と反応するに十分量存在し、また安定型フリーラジカルに対する有機酸化物のモル比は約0.5 : 1ないし約1 : 1が好ましい。

【0060】

式 (II) の変性粒子は以下の方法にて作成できる。少なくとも1の炭素相及び少なくとも1の金属含有種相を含む凝集体は、本願でも参照され取り入れられている米国特許出願08/828,725の記載に従い作製できる。少なくとも1の炭素相及び少なくとも1の金属含有種相を含む凝集体は、ここに参照され取り込まれている米国特許出願08/446,141及び08/750,017の記載に従い作製できる。続いて溶媒中の凝集体にカップリングを添加、混合して、凝集体又は粒子とカップリング剤を反応させることができる。次に、上記の様な結合カップリング基を持つ凝集体又は粒子を活性型ラジカル源及び安定型フリーラジカル源と反応することができる。

【0061】

上記反応の目的は、十分な時間と温度で反応させ、粒子状又は凝集体上に結合基を形成せしめることである。一般に、この時間は約3分ないし約96時間であり、より好ましくは約1時間ないし約24時間である。反応温度は過酸化物の半減期に依存し、好ましくは約50°Cないし約200°Cであり、より好ましくは約75°Cないし約125°Cである。

【0062】

上記各種方法に関し、何れの溶媒、水性または非水性が利用できる。溶媒は粒子状のラジカルに干渉しないことが好ましい。好ましくは溶媒はトルエン、ベンゼン、またはキシレンである。各種溶媒の混合体も同様に利用できる。

上記変性粒子に関しては、これら粒子または凝集体と、ビニルあるいはジエン含有モノマーの様な重合可能モノマーを1種類またはそれ以上とを反応させることで、これら結合基上にポリマーを結合することができる。この様なモノマーの具体例としては、スチレン、イソブレン、ブタジエン、クロロメチルスチレン、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレート、アクリル酸及びアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸エステルが含まれるが、もとよりこれに

限定されるものではない。より具体的モノマーには、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの様なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；メチルアクリレート又はブチルアクリレートの様なアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；2-アクリルトリメチルエチル塩化アンモニウム；アミノエチルアクリレート；アクリロニトリル；酢酸ビニル等が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。

#### 【0063】

2種類またはそれ以上のモノマーの混合体も利用でき、そして／あるいは統いて重合できる。本発明の目的に関するモノマー含有ビニルには、ビニル含有モノマーと共にあるいは非共役するオレフィン基を更に有するモノマーを含むビニルが含まれる。

重合反応は、モノマーの重合により粒子又は凝集体上に結合基の一部が形成可能な条件下に実施される。これら条件は、変性粒子をモノマーと共に80℃以上、好ましくは約120℃ないし約150℃、随意溶媒存在下に加熱することが好ましい。反応は温度を80℃以下に下げることで停止できる。ポリマー変性粒子は蒸留、蒸気ストリッピング又は沈殿、あるいは残存するモノマーと溶媒を取り除くためのその他既知の方法にかけることができる。

#### 【0064】

この様にして重合反応は変性粒子又は凝集体上に何れかの長さのポリマーを作ることができる。例えば、好ましくは約500ないし約1,000,000の範囲の分子量を持つポリマーを作ることができる。その他の平均分子量の範囲は、約500ないし約3,000であり、あるいは約500ないし約2,000、又約500ないし約500,000、及び約1,000ないし約250,000である。ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、又は多鎖ポリマーの様な何れのポリマーでも良い。ポリマーはブロック、グラフトあるいはランダム型ポリマーでも良い。ポリマーは分枝型でも非分枝型でも良い。コーム型ポリマーの様なポリマーを形成し、又は主ポリマー鎖より派生させることができ、これらポリマーは何れの型のポリマーでも良い。具体例としては、主ポリマー鎖上に移植されたポリエチレンアミン又はポリ

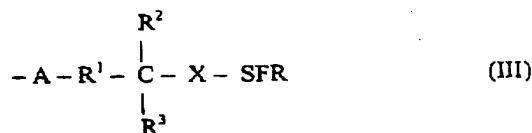
アルキレンオキサイドの様なポリアミンがあるが、これに限定されるものではない。形成されたポリマーはイオン性（例えば陽イオン性又は陰イオン性）又は非イオン性ポリマーである。ポリマーの具体例には、ポリアミド類、ポリアクリル類、ポリビニルアセテート類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピリジン類、ポリビニルピリドン類及びアクリルアミド類、ならびにその誘導体及びその組合せが含まれるが、これに限定されるものではない。

【0065】

重合が起こると、変性粒子は下式を有する結合基を持つようになる；

【0066】

【化28】



【0067】

式中、置換基は前記式（I）に同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す。

同様に、式（II）の基を持つ変性粒子又は凝集体が1又はそれ以上のモノマーの導入により重合した場合、粒子または集合体に結合した基は次式を有する：

【0068】

【化29】



【0069】

式中の置換基は式（II）に同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す。

別の実施態様では、変性粒子は粒子に直接結合した-SFR基を含む有機基を持つ。好ましくは、-SFR基は直接粒子に結合している。-SFR基及び粒子は上記に同じである。このタイプの変性粒子はカーボンブラックの様な粒子を安

定型フリーラジカルを含む有機基と、トルエンの様な溶媒中において、好ましくは不活性雰囲気内に於いて加熱し、調製することができる。-SFR基を持つ結合有機基を有するこの変性粒子では、上記同一方法に従って変性粒子を重合可能モノマーと反応させることで、-SFR基上にポリマーを結合することができる

【0070】

上記の-SFR基含有基の何れについても、-SFR基またはその重合体を含む変性粒子または集合体は、上記式内の-SFR基位置に停止成分(-T)が局在する当業者公知の何れかの方法により停止することができる。具体的には、-SFR基を陽子(例えば水素原子)と置換し、あるいは不均化に供し、又は基転移等により化学基と交換することができる。例えば、-SFR基は金属含有基(縦江波、錫及び錫化合物)、ヒドロキシ基、またはハロゲン化物基で置換できる。本発明の目的の場合、停止成分としては、1段階または多段階的に-SFR基を置換、または交換することで化学結合が形成できる化学基であればいずれでも良い。例えば、-SFR基を交換するヒドロキシ基またはハロゲン化物基は引き続き当業者公知の通常の酸化反応の様な方法により修飾され、あるいは有機基の様な化学基に交換される。-SFR基を除く、そして交換し、あるいは別の基で停止するこの停止反応は、例えばここに参照され取り込まれている1997年、9月7-11日、ラスベガスで開催された214ASC国際会議(214ASCNat'l Mig, Las Vegas)、ORGN 061, Gravert, D. J. : Datta A. ; Wentwort P., Jr. ; Janda, K. D. に記載の方法により実施できる。

【0071】

本発明の変性粒子及び、好ましくは本発明の変性粒子を重合させ、停止させたものは、重合組成の一部を形成でき、重合組成体に良く使用され、認められる他の成分と共に存在できる。

本発明の変性粒子は様々な応用に利用できる。例えば、それは印刷用インクやジェットインク、トナーや自動車用コーティング剤等の様な調合体または組成体、インク調合体または組成体、あるいはトナー調合体または組成体のコーティングに利用できる。また変性粒子は重合組成体の様な組成体用の補強剤としても利

用でき、又耐衝撃性改良剤、又は重合組成体の適合性を高めるために利用される試薬としても利用できる。

【0072】

その詳細は、タイヤ、ホース、押し出し成形剤、シール、ガスケット及び防振ユニット、並びに多重相エラストマー混合組成体中の単エラストマー相の特異的補強剤を含むエラストマー組成体；ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂、並びに熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン樹脂の様な熱可塑性組成体の補強剤；例えばアクリル樹脂の様な熱硬化組成体の補強剤；熱可塑性組成体の耐衝撃性改良材；熱可塑性組成体、コーティング剤、熱可塑性エラストマー及び架橋型組成体の着色剤、補強剤、及び／またはUV保護剤用強分散性マスター・バッチ；固相有機合成物用合成支持体として；有機及び向き組成体の溶出抽出工程用の支持体又は溶媒として；及び／又は例えば衛生服、植物用成長培地への利用といった、ハイドロカーボン材料の水用の超吸着剤である。

【0073】

本発明の変性粒子はエラストマー組成体内に取り込まれ、又その一部を形成することができる。カップリング剤等のその他通常のエラストマー組成体成分も同時に存在できる。

ここで使用されるカップリング剤としては、粒子に付与する1官能価とエラストマーに付与する別の官能価を有するエラストマーにカーボンブラック又はシリカの様な充填剤をカップリングできる化合物が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。シリカ又はカーボンブラックをエラストマーにカップリングするのに有用なカップリング剤は、シリコン処理済みカーボンブラックにも有用と考えられる。有用なカップリング剤には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン(Si-69)、3-チオシアネートプロピル-トリエトキシシラン(Si-264、Degussa AG、ドイツ製)、 $\gamma$ -メルカプトプロピル-トリメトキシシラン(A189、Union Carbide社、Danbury, Connecticut)の様なシランカップリング剤；ジルコニウムジネオアルカノールアトジ(3-メルカプト)プロピオナート-O(NZ66A、Kenrich Petrochemical, Inc. Bayonne, New Jersey)の

様な汁個ネットカップリング剤) ; チタネートカップリング剤; N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロビル)-1,6-ジアミノヘキサン (Sumifine1162、住友化学株式会社、日本) ; ポリアルコキシシロキサン (例えば、ヨコハマゴム株式会社、日本) 及びこれらの混合物が含まれるが、もとよりこれに限定されるものではない。カップリング剤は、例えばDegussa AGより入手できるSi-69 とN330カーボンブラックの混合体であるX50-S の様に、好適なキャリアとの混合体として提供される。

【0074】

好適なエラストマーは変性粒子と化合し、本発明のエラストマー性化合物を提供できる。この様なエラストマーとしては、1,3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン及びプロピレンのホモ-又はコ-ポリマーであるが、これに限定されるものではない。エラストマーは、示差走査熱量計(DSC)により測定された約-120℃ないし約0℃の範囲のガラス遷移温度(Tg)を持つことが好ましい。例としては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びそのエキステンダー油誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。上記の何れの混合体も利用できる。

【0075】

本発明への利用に好適なゴムには、天然ゴム及び含塩素ゴム及びエポキシ化ゴムの様な天然ゴム誘導体がある。本発明の変性粒子は、例えばスチレン19に対しブタジエン重量81のコポリマー、スチレン30に対しブタジエン70の様なコポリマー、スチレン43に対しブタジエン57のコポリマー及びスチレン50に対しブタジエン50のコポリマーの様な、スチレン重量約10ないし約70%とブタジエン重量約90ないし30%のコポリマーの様な合成ゴム；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンの様な共役ジエンのポリマーとコポリマー、及び(スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、アクリロニトリル、2-ビニル-ピリジン、5-メチル2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アルキル- 置換型アクリレート又はメタクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファ-メチレンカ

ルポキシル酸及びエステル、並びにアクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのアミドであるジアルキルアクリル酸アミド等の)、該ポリマー及びコポリマーと共に重合可能なエチレン基含有モノマーを持つ共役ジエンの様なコポリマー等の合成ゴムと共に利用することもできる;さらにエチレン及びプロピレン、ブテン、ペニテン、ヘキセン及びアセテンの様なアルファオレフィンのコポリマーも本利用に好適である。利用できる別のモノマーにはノルボルネン及びhex-1,5-ジエン等がある。

【0076】

従って、本発明のゴム組成体は1またはそれ以上のエラストマー、硬化剤、補強充填剤、カップリング剤および随意各種加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤を含むことができる。上記の例に加え、エラストマーは1,3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等より製造されるポリマー(例えばホモポリマー、コポリマー及びターポリマー)でも利用できるが、もとよりこれに限定されるものではない。これらエラストマーはDSCで測定した場合、-120℃ないし0℃のガラス遷移温度を持つことが好ましい。この様なエラストマーの例には、ポリ(ブタジエン)、ポリ(スチレン-コポリマー)及びポリ(イソブレン)が含まれる。

【0077】

本発明に開示されるエラストマー組成体には、加硫組成体(VR)、熱可塑性加硫体(TPV)、熱可塑性エラストマー(TPE)及び熱可塑性ポリオレフィン(TPO)が含まれるが、もとよりこれに限定されない。TPV、TPE及びTPO材料はさらに、その押し出し能や特性消失なしに成形できる回数より分類される。

エラストマー組成体は、1またはそれ以上の硬化剤、例えば硫黄、硫黄供与体、活性化剤、促進剤、過酸化物及びその他エラストマー組成体の加硫化に利用されるシステムを含むことができる。

【0078】

得られた本発明の凝集体、および随意1またはそれ以上のカップリング剤を含むエラストマー性コンパウンドは、処理済みコンパウンド、下処理型コンパウンド

ド、側壁コンパウンド、ワイヤースキムコンパウンド、インナーライナーコンパウンド、ビーズ、アベックス、カーカス用コンパウンド及び車両タイヤ用の他のコンパウンド、工業ゴム製品、シール剤、タイミングベルト、動力伝達ベルト、及びその他ゴム製品の様な各種エラストマー製品に利用できる。

【0079】

本発明の実施態様では、少なくとも1種類の本発明の変性粒子を含む本発明のエラストマー組成体は650℃での窒素熱分解後、総計で重量の約1%ないし約60%の残基を持つことができる。

本発明の目的に於いては、インクは少なくとも1種類の重合-停止変性粒子、及び少なくとも1種類のインク賦形剤を含む。インクジェットインク組成では、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と少なくとも1種類のインクジェットインク賦形剤を含む。一般に、ここではコーティング剤とインクに関するW097/47699に記載の処方が利用できるが、本発明の変性粒子を取り込む。コーティング処方体は、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と少なくとも1種類の好適な溶媒を含む。その他結合剤の様な通常の添加物もコーティング処方体に取り込ませることができる。

【0080】

これら処方体のそれぞれは更に通常の着色剤及び随意の通常の成分または添加物、例えば米国特許第5,571,311号；5,572,198号；5,266,361号；5,707,432号記載の潤滑剤、結合剤、色素、殺菌剤、界面活性剤、浸透剤等を含むことができる。上記特許はいずれもその全てがここに参照されて、取り込まれている。

トナーは少なくとも1種類の重合-停止変性粒子とレジン粒子を含むことができる。

【0081】

米国特許第5,278,018号；5,275,900号；5,695,899号；及び5,116,712号に記載の様なトナー処方用の通常及び標準的な成分または添加物は、本発明に利用可能であり、又ここにその全てが参照され、取り込まれている。トナーは正または負に荷電されたトナー成分である。

本発明の変性粒子を取り込んでいる各種生成物には、例えばカーボン生成物（

例えばカーボンブラック)、金属酸化物(例えばシリカ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウム)、金属ケイ酸塩(例えばクレー、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムケイ酸塩)、変性シリカ、結合有機基を持つ変性カーボン生成物、少なくとも1の炭素相と少なくとも1のシリコン含有種相を含み、随意結合有機基を持つ凝集体、少なくとも部分的にシリカに覆われているカーボンブラック、またはそれらの何れかの組合せの様な、1種類またはそれ以上の別のタイプの粒子も存在できる。ここに記した生成物のいずれについても、上記の各種生成物には1種類以上の本発明の変性粒子が存在できる。

#### 【0082】

本発明を、以下の本発明の例示のみを目的とした実施例により更に説明する。

#### 実施例

##### 実施例1

カーボンブラックへの2,2,6,6,テトラメチルピペリジニルオキシフリーラジカル(TEMPO)の結合

TEMPO及び7H等級のカーボンブラックをトルエンに加え、不活性雰囲気下、130℃で96時間加熱した。カーボンブラックをトルエンから濾過、蒸留水で洗浄し乾燥した。

#### 【0083】

得られたカーボンブラックのケルダール分析より、カーボンブラックの窒素含有量が重量で0.040%から0.57%に増加していることが示された。この値は、カーボンブラック表面積1平方メーター当たり0.09マイクロモルのTEMPOが結合していることに相当する。

この例をジアゾ化工程による硫酸結合例と比較すると、本例は表面の約3%が被覆されたことになる。

##### 実施例2

実施例1で調製されたTEMPO変性カーボンブラックを、新たに蒸留したスチレンと組合せ、不活性アルゴン雰囲気下に表記載の各種時間加熱した。

#### 【0084】

定められた時間終了後、熱源を除き反応を停止した。処理済みカーボンブラック

クサンプルを濾過し、ソックスレー還流条件下にテトラヒドロフランで48時間抽出した。

TGA 分析及び窒素流量50ml/分、20°C/分の加熱速度を利用し、処理済みカーボンブラックサンプルの窒素含有量を分析した。

【0085】

【表1】

温度 (°C)	時間 (時間)	有機物含有量 (カーボンブラック重量当たりの%)
125	16	1. 12%
150	16	2. 46%
130	72	16. 5%

【0086】

実施例3

アミノスチレンをジアゾ化し（米国特許第5,571,311号の方法を利用）調製したビニルベンゼン官能化カーボンブラックを過酸化ベンゾイル及びTEMPOと、アルゴン雰囲気下、16時間、70°Cにて反応させた。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出し、ケルダール法による窒素分析にかけた結果、カーボンブラック表面積1平方メートル当たり2マイクロモルのTEMPOが結合していることが示された。

実施例4

実施例3記載の変性カーボンブラックをステレンと共に、窒素雰囲気下、72時間、130°Cで加熱した。反応したカーボンブラックをソックスレー還流条件下、48時間テトラヒドロフランで抽出し、未結合のポリスチレンを除去した。TGA 分析の結果、反応カーボンブラックは35%（カーボンブラック重量の）有機物質を含んでいた。

実施例5（比較）

Georges によりMacromolecules、vol. 26、2987-8ページ、(1993) に記述された方法を用いて、GPC による分子量11,200、多分散性1.3 のTEMPO 停止ポリスチレンを製造した。

### 実施例6 (比較)

実施例5で作製したTEMPO 停止ポリスチレンをアルゴン雰囲気下及び下表記載の条件下にトルエン中、カーボンブラックと加熱した。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出し、未結合ポリマーを除去、カーボン粒子に結合した残存ポリマーをTGA 分析により決定した。

【0087】

【表2】

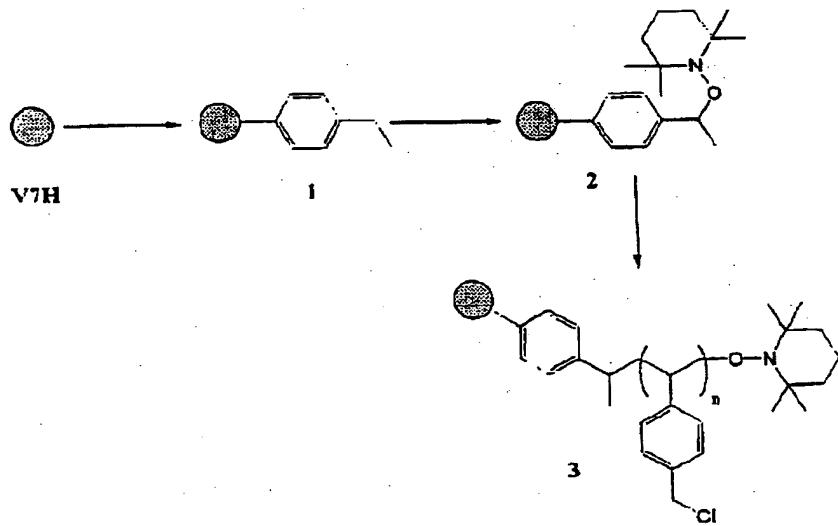
カーボンブラック量(重量)	ポリスチレン量(重量)	温度(°C)	時間(時間)	TGAによる結合ポリマー量(重量)
10%	90%	140	44	9.4%
50%	50%	125	23	6.2%

【0088】

実施例7

【0089】

【化30】



【0090】

エチルアニリンカーボンブラック付加体1

エチルアニリン (4mmol) の水分散体 (60mL) に塩酸 (37% 、 8.0mmol) 及び Vulcan7Hカーボンブラック (10g) を加えた。亜硝酸ナトリウム (4.4mmol) の水溶液 (5mL) をゆっくり加え、液を空気下、30分間攪拌した。温度を70℃に上げ、3.5時間攪拌した。液を濾過し、水で洗浄 (4×100mL) 、真空オーブン中で24時間乾燥した。

#### Tempo カーボンブラック付加体 2

変性カーボンブラック 1 (50g 、 0.4mmol/g 、 20mmol) をN<sub>2</sub>ガスで30分間バージし、続いてトルエン (250mL) 及びTEMPO (40mmol) を加え、更にt-過酸化ブチル (100mmol) を滴下し加え、液を100℃で48時間加熱した。メタノール (100mL) を加え、変性カーボンブラックを濾過して除き、メタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄した (4×200mL) 。

#### ポリ (クロロメチルスチレン) 変性カーボンブラック 3

変性カーボンブラック 2 (10g 、 4mmol) をN<sub>2</sub>で30分間バージした後、トルエン (50mL) 及びクロロメチルスチレン (40mmol) を加えた。液を130℃で72時間、窒素下、攪拌しながら加熱した。メタノール (50mL) を加えてから、液を濾過した。残査を洗浄液が無色になるまでメタノールで洗った (4×100mL) 。分析を目的とするサンプル用に、更に72時間ソックスレー抽出を実施した。

#### 【0091】

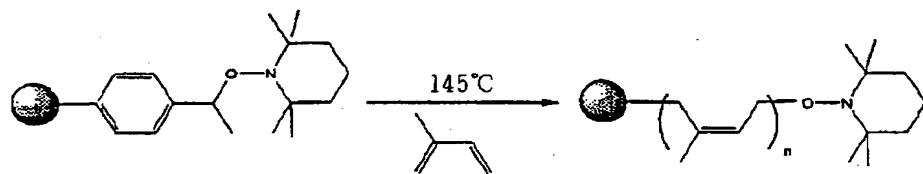
エチルアニリンをカーボンブラック上でジアゾ化する一方で、同方法はアルキル基またはその他引き抜き可能陽子を含む基が存在する、または化学反応により利用可能となる他の粒子表面にも等しく応用できる。本反応の副産物はtブタノールと未反応のTEMPOのみであることから、精製及び生成物や試薬の再生を容易である。本法は何れの過酸化物によるアルキル基または他の基からの陽子引き抜きにも応用できる。続いて形成された材料はモノマーの付加による”リビング”フリーラジカル重合の開始体として働くか、もしくはモノマーと反応する前に沈殿及び/又は抽出により精製される。元素分析及びTGA分析に拘れば、標準的なTEMPO”リビングフリーラジカルの重合条件下に於いてはTEMPO付加体反応によりポリマーの形成が起こる。この方法は、”リビング”フリーラジカル重合条件下に反応することが既知であるいずれの活性型モノマーの重合にも利用できるだ

ろう。同方法はそれが提供するコストメリットに加え、工業スケールのポリマー変性粒子をもたらすより清浄な経路も提供する。

実施例8

【0092】

【化31】



【0093】

イソブレン (300mL) をバー (Parr) 加圧反応器のTEMPO 変性V7H (20g、0.35 mmol/g) に加えた。反応器を密封し、脱気、アルゴンで加圧した。混合体を145 °Cで18時間加熱した。得られた黒色懸濁液を、激しく振盪しているメタノール内に沈殿させ、濾過し単離した。黒色の固体物を70°Cで乾燥した。

分析：

イソブレン48.32 重量% (TGA)

Tg (開始) = 59.25 °C

ここに開示された発明の明細及び実際を参考にすれば、当業者にとっては本発明の別の実施態様は明らかになるだろう。本明細及び実施例は例示を目的とするものであり、本発明の真の範囲及び精神は以下のクレームにより示される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2001-521972(P2001-521972A)

【公表日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【出願番号】特願2000-519040(P2000-519040)

【国際特許分類】

C 0 9 C	1/56	(2006. 01)
B 4 1 M	5/00	(2006. 01)
C 0 8 J	3/12	(2006. 01)
C 0 8 J	3/215	(2006. 01)
C 0 8 L	101/02	(2006. 01)
C 0 9 C	3/00	(2006. 01)
C 0 9 C	3/08	(2006. 01)
C 0 9 C	3/10	(2006. 01)
C 0 9 D	7/12	(2006. 01)
C 0 9 D	11/00	(2006. 01)
C 0 9 D	201/00	(2006. 01)
B 4 1 J	2/01	(2006. 01)
G 0 3 G	9/09	(2006. 01)

【F I】

C 0 9 C	1/56	
B 4 1 M	5/00	E
C 0 8 J	3/12	
C 0 8 J	3/215	
C 0 8 L	101/02	
C 0 9 C	3/00	
C 0 9 C	3/08	
C 0 9 C	3/10	
C 0 9 D	7/12	
C 0 9 D	11/00	
C 0 9 D	201/00	
B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y
G 0 3 G	9/08	3 6 1

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月31日(2005.10.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

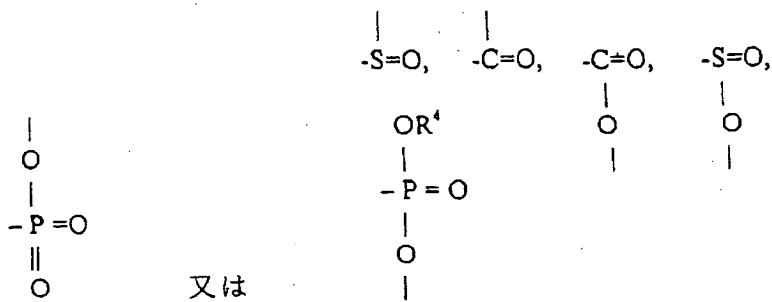
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式を有する結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

【化1】



式中 A は少なくとも 1 つの芳香族基、又は少なくとも 1 つのアルキル基を表し； R<sup>1</sup> は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>-、  
【化 2】



を表し（該式中 R<sup>4</sup> はアルキルまたはアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基であり）； R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同一または別々に水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup> 又は-SR<sup>5</sup> を表し（該 R<sup>5</sup> は同一または別々にアルキル基、またはアリール基を表し）； 及び SFR は安定したフリーラジカルを表す。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年3月9日(2006.3.9)

【公表番号】特表2001-521972(P2001-521972A)

【公表日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【出願番号】特願2000-519040(P2000-519040)

【国際特許分類】

C 0 9 C	1/56	(2006. 01)
B 4 1 M	5/00	(2006. 01)
C 0 8 J	3/12	(2006. 01)
C 0 8 J	3/215	(2006. 01)
C 0 8 L	101/02	(2006. 01)
C 0 9 C	3/00	(2006. 01)
C 0 9 C	3/08	(2006. 01)
C 0 9 C	3/10	(2006. 01)
C 0 9 D	7/12	(2006. 01)
C 0 9 D	11/00	(2006. 01)
C 0 9 D	201/00	(2006. 01)
B 4 1 J	2/01	(2006. 01)
G 0 3 G	9/09	(2006. 01)

【F I】

C 0 9 C	1/56	
B 4 1 M	5/00	E
C 0 8 J	3/12	
C 0 8 J	3/215	
C 0 8 L	101/02	
C 0 9 C	3/00	
C 0 9 C	3/08	
C 0 9 C	3/10	
C 0 9 D	7/12	
C 0 9 D	11/00	
C 0 9 D	201/00	
B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y
G 0 3 G	9/08	3 6 1

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月17日(2006.1.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

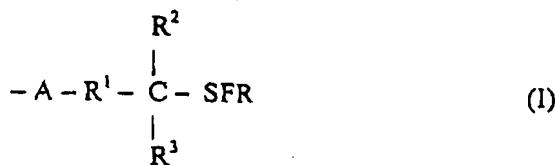
【書類名】明細書

【発明の名称】結合した安定型フリーラジカルを有する粒子、重合変性粒子、およびその製造方法

【特許請求の範囲】

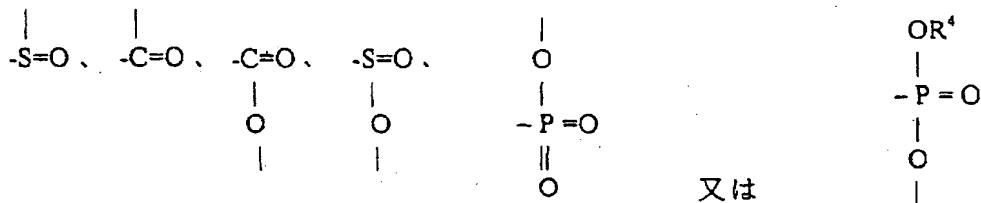
【請求項1】次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

【化1】



(Aは、少なくとも1つの芳香族基、又は少なくとも1つのアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

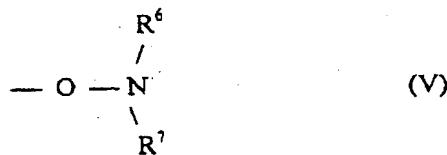
## 【化 2】



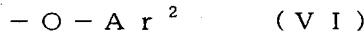
を表し ( $R^4$  は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は  $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ; 且つ  $SFR$  は安定遊離ラジカルを表す)。

【請求項2】 前記SFRが次式を有する、請求項1の変性粒子：

【化 3】



又は、

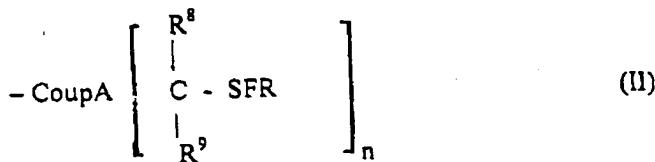


( $R^6$  及び  $R^7$  は、同一であっても異なっていてもよく、置換型又は非置換型アルキル又はシクロアルキル基を表し、又は  $R^6$  及び  $R^7$  は、共に一つとなりシクロアルキル基を形成し；且つ  $A^r$  は芳香族基を表す)。

【請求項 3】 (a) 少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、並びに

(b) 前記粒子又は凝集体に結合しており、且つ下記の式を持つ基：

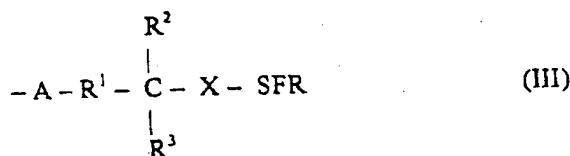
【化 4】



(CoupAは、S<sub>i</sub>に基づく基、T<sub>i</sub>に基づく基、C<sub>r</sub>に基づく基、又はZ<sub>r</sub>に基づく基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、又は-SR<sup>10</sup>を表し（R<sup>10</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基）；SFRは安定遊離ラジカルを表し；且つnは1～3のいずれかの整数を表す）、  
を含む、変性粒子又は凝集体。

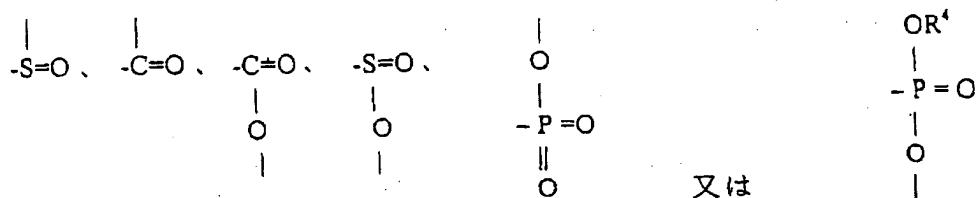
【請求項4】 次式の基が結合した粒子を含む、変性粒子：

【化5】



(Aは、少なくとも1つの芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

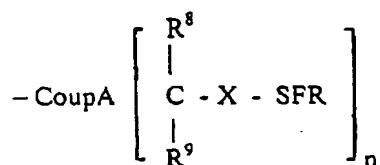
【化6】



を表し（R<sup>4</sup>は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基）；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し（R<sup>5</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基）；SFRは、安定遊離ラジカルを表し；且つXは、少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されたポリマーを表す）。

【請求項5】 (a) 少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、並びに

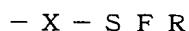
(b) 前記粒子又は凝集体に結合しており、且つ下記の式を持つ基：  
【化7】



(CoupAは、S<sub>i</sub>に基づく基、T<sub>i</sub>に基づく基、C<sub>r</sub>に基づく基、又はZ<sub>r</sub>に基づく基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、又は-SR<sup>10</sup>を表し（R<sup>10</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基）；SFRは、安定遊離ラジカルを表し；Xは、少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されたポリマーを表し；且つ<sub>n</sub>は、1～3のいずれかの整数を表す）、を含む、変性粒子又は凝集体。

【請求項6】 -SFR基を有する有機基（SFRは安定遊離ラジカルを表す）が直接に結合している粒子を含む、変性粒子。

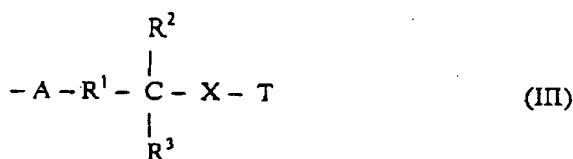
【請求項7】 次式の結合基を持つ粒子を含む、変性粒子：



(SFRは、安定遊離ラジカルを表し；且つXは、前記粒子に直接に結合しており、且つ少なくとも1種類の重合可能なモノマーにより形成されたポリマーを表す）。

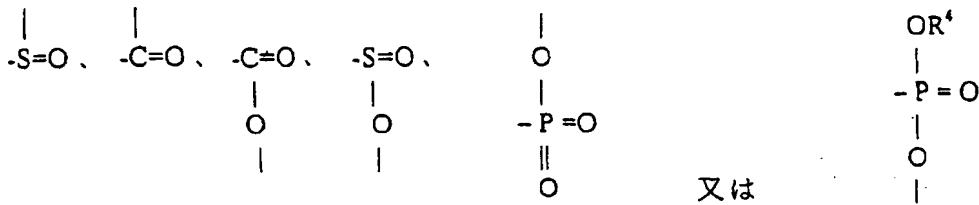
【請求項8】 次式の結合基を持つ粒子を含む、変性粒子：

【化8】



(Aは、少なくとも1種類の芳香族基あるいは少なくとも1種類のアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

【化9】

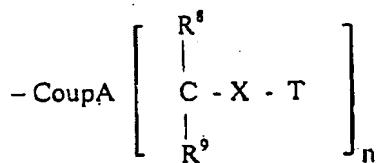


を表し ( $R^4$  は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ;  $X$  は、少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し ; 且つ  $T$  は停止部分を表す)。

【請求項 9】 (a) 少なくとも 1 種類の炭素相及び少なくとも 1 種類の金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一種類の炭素相及び少なくとも一種類のシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、並びに

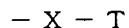
(b) 前記粒子又は凝集体に結合しており、且つ下記の式を持つ基 :

【化 1 0】



(CoupA は、 $S_i$  に基づく基、 $T_i$  に基づく基、 $C_r$  に基づく基、又は  $Z_r$  に基づく基を表し ;  $R^8$  及び  $R^9$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^{10}$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$  又は $-SR^{10}$  を表し ( $R^{10}$  は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ;  $X$  は、少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表し ;  $T$  は、停止部分を示し ; 且つ  $n$  は、1 ~ 3 のいずれかの整数を表す)、  
を含む、変性粒子又は凝集体。

【請求項 1 0】 次式の結合基を有する粒子を含む、変性粒子 :



( $X$  は、前記粒子に直接に結合しており、且つ 少なくとも 1 種類の重合可能なモノマーにより形成されるポリマーを表し ; 且つ  $T$  は停止部分を表す)。

【請求項 1 1】 前記粒子が、カーボン生成物、カーボン生成物以外の顔料、金属酸化物、金属水酸化物又はそれらの混合物である、請求項 1、2、4、6 又は 7 に記載の変性粒子。

【請求項 1 2】 インクジェットインクビヒクル及び請求項 8、9 又は 10 に記載の変性粒子を含む、インクジェットインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、ブロックされたラジカル源を有する変性粒子の形成を可能にする結合した安定遊離ラジカルを有する粒子、例えばカーボンブラックに関する。本発明はさらに、この様な変性粒子を調製する方法及び利用する方法に関する。

## 【0002】

重合系中の熱安定剤としてのカーボンブラックの役割については、W. L. Hawki ns、R. H. Hansen、W. Matreyek 及び F. H. Winslow の J. Applied Polymer Science、vol. 1、37~42 ページ、1959 年；J. T. Cruver 及び K. W. Rollmann の J. Applied Polymer Science、vol. 8、1169~83 ページ、1964 年；並びに G. Ivan 及び M. Giurgina の Revue Roumaine de Chemie、vol. 29、8 号、639~656 ページ、1984 年で考察されている。各考察では、カーボンブラック表面上のフェノール又はキノンの酸素基が、ラジカル捕捉体又は過酸化物分解剤として機能するメカニズムが、論じられている。しかし当業者は、これらの部位が重合工程の開始部位として利用できないと考えていた。

## 【0003】

Belmont 等 (J. A. Belmont 及び J. M. Funt の International Rubber Conference、ドイツ国エッセン、1991 年 6 月 24~27 日) は、カーボンブラック表面上に、典型的には 0.1~0.4 マイクロモル／平方メーターの範囲の、過酸化水素基が存在することを見いだした。しかし、これら過酸化水素基の大部分 (80% 以上) は、200°C の熱処理に対し熱安定であり、従ってラジカル重合の潜在的開始部位と考えることはできない。

## 【0004】

Tsubokawa 等 (K. Fujiki、N. Tsubokawa 及び Y. Sone の Polymer J.、vol 22、8 号、661~70 ページ、1990 年、及び N. Tsubokawa の Prog. Polymer Science、vol 17、417~70 ページ、1992 年) は、カーボンブラック表面上の酸素基を利用して初めて官能基を結合させることによって、活性化したカーボンブラック表面からポリマーを成長させることについて論じている。典型的な例には、グリシジル基がカーボンブラック表面上のフェノールの水酸基と反応し、ビニル官能性を提供するグリシジルメタクリレートの利用；イソシアネート基がフェノールの水酸基と反応し、続いてアゾ基の熱分解によりアルキルラジカルが生じる 4, 4' アゾビス-(4-シアノバレリアン酸) 反応の利用；並びにその後の陰イオン性重合の開始位置として利用できるフェノール水酸基とブチルリチウムとの反応を含む。

## 【0005】

これらアプローチは全て、カーボンブラック上に酸素基が存在することを必要とする。上記のアプローチに対し、典型的なファーネスカーボンブラックあるいはサーマルカーボンブラック上に存在する反応性のヒドロキシル基及びカルボキシル酸基のレベルは、典型的には 0.01~0.1 マイクロモル／平方メーターであることから、潜在的開始部位の数は極めて少ない。

## 【0006】

更にこれら活性部位から続く重合の大部分は、鎖の結合反応、カーボンブラック表面上の未反応酸素基との結合、及び／又は鎖停止剤の付加による不可逆的な停止を伴いながら、遊離ラジカル重合に通常見られる様式で起こると考えられる。いずれの場合も、重合を再開することはできない。従って、上記制限を解消する安定遊離ラジカルが結合した粒子を提供する必要がある。

## 【0007】

## 発明の要旨

本発明の目的によれば、本発明は次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子に関する：

## 【0008】

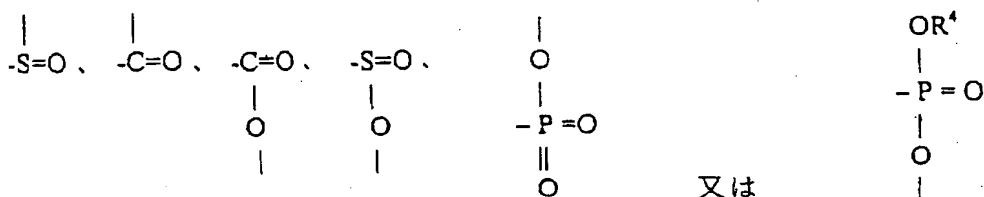
## 【化 1 1】



(A は芳香族基又はアルキル基を表し; R<sup>1</sup> は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

[ 0 0 0 9 ]

【化 1 2】



$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

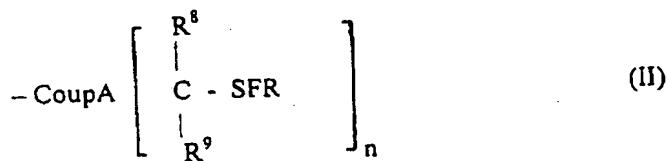
を表し ( $R^4$  はアルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $-O-$   $R^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、又はアリール基) ; 且つ  $SFR$  は安定遊離ラジカルを表す)。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

本発明はさらに、粒子又は凝集体が、カーボン-金属の多相凝集体、カーボン-シリコン含有種の多相凝集体、金属酸化物、あるいは金属水酸化物である、変性粒子又は凝集体に関する。この粒子又は凝集体には、下式を有する基が結合している：

( 0 0 1 2 )

【化 1 3】



[ 0 0 1 3 ]

(Coup A は、 Si 含有基、 Ti 含有基、 Cr 含有基、 又は Zr 含有基を表し； R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は、 同一であっても異なっていてもよく、 水素、 アルキル基、 アリール基、 -OR<sup>10</sup>、 -NHR<sup>10</sup>、 -N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub> 又は -SR<sup>10</sup> を表し (R<sup>10</sup> は同一であっても

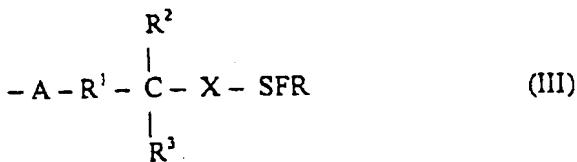
異なるつてもよく、水素、アルキル基又はアリール基) ; SFRは安定遊離ラジカル、nは1~3のいずれかの整数を表す)。

## 【0014】

更に本発明は、結合しているポリマー又はブロックされているラジカル源を伴う変性粒子であって、下式の結合基を持つものに関する：

## 【0015】

## 【化14】

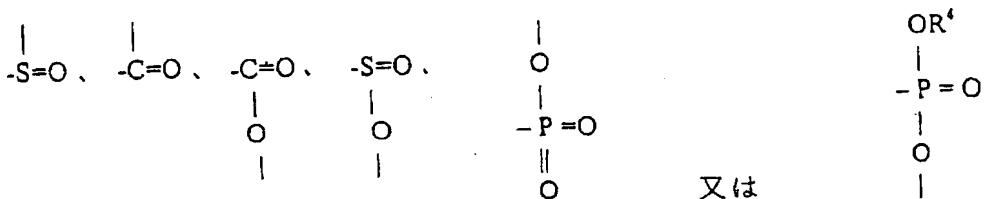


## 【0016】

(Xは、ブロックされているラジカル源、又は少なくとも1つの重合可能なビニル若しくはジエンに基づくモノマーより形成されたポリマーを表し、Aは、芳香族基あるいはアルキル基を表し; R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

## 【0017】

## 【化15】



## 【0018】

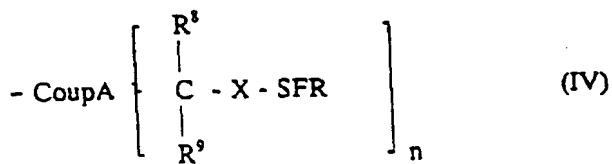
を表し (R<sup>4</sup>は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ; R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一であっても異なるつてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し (R<sup>5</sup>は、同一であっても異なるつてもよく、アルキル基又はアリール基) ; 且つSFRは安定遊離ラジカルを表す)。

## 【0019】

本発明はまた、結合したポリマーを有する別の変性粒子にも関連する。この粒子は、カーボン-金属の多相凝集体、カーボン-シリコン含有種の多相凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物である。粒子に結合している基は、次式で表される：

## 【0020】

## 【化16】



## 【0021】

(CoupAは、Si含有基、Ti含有基、Cr含有基、又はZr含有基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>又は-SR<sup>10</sup>を表し（R<sup>10</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基）；SFRは安定遊離ラジカルを表し、Xは、ブロックされているラジカル源、又は少なくとも1の重合可能なビニルあるいはジエン含有モノマーより形成されるポリマーであり、そしてnは1～3のいずれかの整数である）。

## 【0022】

本発明は更に、これら様々な変性粒子を調製及び使用するための方法に関する。この方法は、ビニル置換アルキル基が結合している粒子を、反応性遊離ラジカル源及び安定遊離ラジカル源と反応させて、反応生成物を形成させることを含む。本応用は更に、この反応生成物を、重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応させることによって、ブロックされているラジカル源又はポリマーが結合している変性粒子を形成することにも関する。

## 【0023】

本発明はさらに、次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子を作成する方法に関する：

## 【0024】

## 【化17】

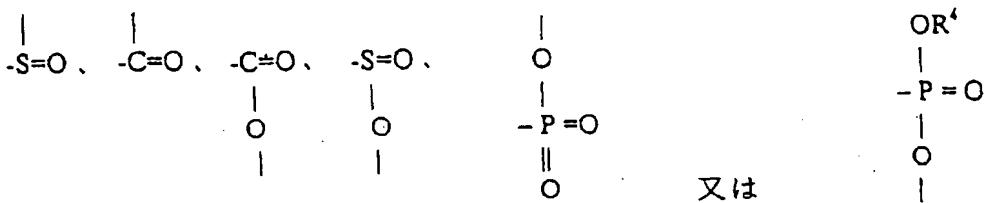


## 【0025】

(Aは、芳香族基又はアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

## 【0026】

## 【化18】



[ 0 0 2 7 ]

を表し ( $R^4$  は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R$   $^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は  $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ; 且つ  $SFR$  は安定遊離ラジカルを表す)。

[ 0 0 2 8 ]

この方法は、(a) 引き抜き可能な陽子を含む基であってこの陽子が引き抜かれた場合には炭素中心ラジカルが残る基を持つ芳香族基又はアルキル基が結合している粒子に、(b) 反応性遊離ラジカル源及び(c) 安定遊離ラジカル源を反応せしめることを含む。

[ 0 0 2 9 ]

更に本発明は、粒子に直接に結合されている-SFR基含有有機基を有する粒子を含む変性粒子に関する。また変性粒子は、粒子に直接に結合している-X-SFR基含有有機基を有する粒子でもよい。

[ 0 0 3 0 ]

本発明は更に、-SFR基が、水素原子、ヒドロキシ基、又はハロゲン基の様な末端部分により置換あるいは停止されているポリマー変性粒子又は凝集体に関する。

り置換のとく

〔0031〕  
上記の一般的記述及び以下の詳細な説明は共に単なる例示及び説明を目的とするものに過ぎず、請求の範囲に係る本発明の更なる説明を提供するためと理解すべきである。

請求の範囲

〔0032〕

上記は、次の結合基を有する粒子を含む変性粒子に関するものである。

## 態様の一つで

【 0 0 3

【化 1 9】

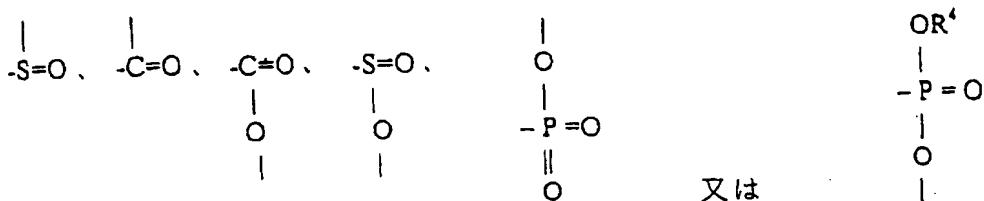


[ 0 0 3 4 ]

(Aは、粒子に結合している芳香族基又はアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

100351

[化 301]



[ 0 0 3 6 ]

を表し ( $R^4$  は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $OR^5$ 、 $-NHR^5$ 、 $-NR^5R^5$  又は  $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ; 且つ  $SFR$  は安定遊離ラジカルを表す)。

[ 0 0 3 7 ]

変性される粒子は、式(I)～(IV)の様な本明細書記載の式のいずれかにより表される基を有することができるいずれの粒子でもよい。好ましくは、式(I)及び(III)の基に関する好適実施例では、-SFR及び-X-SFRは炭素結合を介し粒子上に好ましく結合されることから、粒子は炭素活性部位(-)を持つことが好ましい。例えば、粒子は炭素生成物、炭素生成物以外の顔料、金属酸化物(例えばシリカ)、金属水酸化物、炭素相及びシリコン含有種相を含む多相凝集体、炭素相及び金属含有種相を含む多相凝集体等である。炭素は、結晶型及び/又はアモルファス型でよい。炭素生成物の例は、グラファイト、カーボンブラック、ガラス質炭素、活性チャコール、活性炭、カーボンファイバー、及びその混合物を含むが、これに限定されない。上記のものの微細分割形状が好ましい。最も好ましくは、粒子は炭素生成物であり、カーボンブラックが最も好ましい。

[ 0 0 3 8 ]

シリコン含有種及び／又は金属含有種が、炭素相同様に凝集体の相である限り、炭素相及びシリコン含有種相を含む多相凝集体は、シリコン処理カーボンブラック凝集体であると考えることもでき、また炭素相及び金属含有種相を含む多相凝集体は、金属処理カーボンブラック凝集体であると考えることもできる。多相凝集体は、別個のカーボンブラック凝集体と別個のシリカ又は金属凝集体の混合物を表すものではなく、またシリカでコートされたカーボンブラックではない。むしろ、本発明で利用される多相凝集体は、凝集体の表面若しくはその近傍（しかし凝集体内には及ばない）及び／又は凝集体内に凝集している少なくとも1つのシリコン又は金属含有領域を含む。

[ 0 0 3 9 ]

即ち凝集体は少なくとも2種類の相を含み、これらの相のうちの1つは、カーボンであり、もう1つはシリコン含有種、金属含有種又はそれら両方である。凝集体の一部になり得るシリコン含有種は、シリカカップリング剤のようにはカーボンブラック凝集体には結合しているが、実際には炭素相と同様に凝集体の一部となっている。例えば炭素相及びシリコン含有種相を持つ多相凝集体をSTEM-EDXで調べると、シリコン含有種に対応するシリコンシグナルは、個々のカーボンブラック凝集体中に存在することが判明した。これに対して、例えばシリカ及びカーボンブラックの物理的混合物では、STEM-EDX試験によれば、シリカとカーボンブラック凝集体が明らかに分離していることが示される。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 0 \end{bmatrix}$$

金属処理されたカーボンブラックは、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体である。金属含有種は、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、錫、アンチモ

ン、クロム、ネオジム、鉛、テルル、バリウム、セシウム、鉄及びモリブデンを含有する化合物を含む。好ましくは、金属含有種相は、アルミニウム又は亜鉛含有種相である。金属含有種相は、凝集体の少なくとも一部に分布しており、また凝集体の本質的な部分である。

#### 【0041】

さらに、1種類よりも多くの金属含有種相を含む金属処理カーボンブラック又は金属処理カーボンブラックが、シリコン含有種相及び／又はホウ素含有種相も含めるようにすることも、本発明の範囲内である。例えば、本発明の金属処理カーボンブラックは、炭素相、アルミニウム含有種相及び亜鉛含有種相を含む凝集体を有することができる。従って、本発明に用いる多相凝集体は、2種類又はそれ以上の金属含有種相及び／又は追加の非金属種相を有することができる。

#### 【0042】

本発明の目的に関して、多相凝集体内に存在するシリコン成分及び／金属成分は、凝集体の重量当たり約0.1～約25重量%であることが好ましく、より好ましくは約0.5重量%～約10重量%であり、最も好ましくは約0.2重量%～約5.4重量%である。

#### 【0043】

多相凝集体製造の詳細は、1995年5月22日出願の米国特許出願08/446,141、1995年5月22日出願の同08/446,142号、1995年9月15日出願の同08/528/895号、1996年11月22日出願の同08/750,017号（1996年3月27日出願の国際出願WO96/37547）の国内段階、1997年3月27日出願の同08/828,785号、1997年4月18日出願の同08/837,493号、及び1998年4月7日出願の09/061,871号の明細書で説明されている。これら特許出願明細書は全て、ここで参照して本明細書の記載に含める。

#### 【0044】

シリカコートされたカーボン生成物、例えばここで参照して本明細書の記載に含められる1996年11月28日公開の国際出願WO96/37547号に記載されているものも、この粒子として利用することができる。

#### 【0045】

顔料は、芳香族基又はアルキル基の付加により修飾できる顔料であればいずれでもよい。カーボンブラック以外の顔料としては、黒、青、茶、シアン、緑、紫、マゼンタ、赤、黄及びその混合色が含まれるが、これに限定されるものではない。顔料の好適な分類としては、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン及び（チオ）インジゴアゾが含まれるが、これらに限定されるものではない。顔料、及び結合している芳香族基又はアルキル基を有する顔料の製造法に関する具体例及び追加情報は、ここで参照してその全体を本明細書の記載に含める国際出願公開WO97/47699号に記述されている。

#### 【0046】

本発明に有用な粒子は例えば、一般に約10nm～約500nm、好ましくは約20nm～約250nmの範囲の一次粒径を有しており、また一次凝集体の大きさの範囲は一般に、約50nm～約100μm、好ましくは約50nm～約10μm、更に好ましくは約75nm～約1μmである。これら粒子のBET表面積は、好適な面積であれば何れでもよく、好ましくは約10m<sup>2</sup>/g～約2000m<sup>2</sup>/g、より好ましくは約10m<sup>2</sup>/g～約1,000m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは約50m<sup>2</sup>/g～約500m<sup>2</sup>/gであり；且つ粒子構造は好ましくは、約100cc/100g～約1000cc/gの範囲、より好ましくは約50cc/100g～約200cc/100gである。

#### 【0047】

重合前に粒子に直接に結合しているSFR基の数は、有効に結合できる任意の量でよい。例えばSFR基の数は、約0.01mmol/g（粒子重量）～約10mmol/g、又は約0.1mmol/g～約4mmol/g、又は約0.05mmol/g～約4mmol/g、又は約0.5mmol/g～約3mmol/g、又は約0.1mmol/g～約1mmol/g

2 mmol/g である。

【0048】

粒子が、炭素相とシリコン含有種相とを含む粒子の様な多相凝集体である場合、式(I)又は(III)の基が、排他的でないとしても、少なくとも炭素相上に結合していることが好ましい。

【0049】

少なくとも1つの芳香族基又はアルキル基を表すAに関しては、いずれの芳香族基又はアルキル基も利用できる。後述する重合可能モノマーとは異なり、芳香族基又はアルキル基はポリマーではなく、また重合しない。例にはアリーレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。好適なアリーレン基には、フェニレン及びナフタレン基が含まれるが、これに限定されるものではない。芳香族基としては、1又はそれ以上の環を有する不飽和型の環状炭化水素を挙げることができるが、これに限定されるものではない。芳香族基は、置換型又は非置換型であってよい。芳香族基には、アリール基(例えばフェニル、ナフチル、アントラセチル等)、及びヘテロアリール基(例えばイミダゾリル、ピラゾリル、ピリジニル、チエニル、チアゾリル、フルイル、トリアジニル、インドリル等)が含まれる。アルキル基は、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基が好ましく、また分枝型又は非分枝型でよく、エチルが好ましい。

【0050】

R<sup>1</sup>に関して、好適なアリーレン基としては、ベンゼン環含有基を挙げることができるが、これに限定されるものではない。好適なアルキレン基としては、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキレン含有基が含まれるが、これに限定されるものではない。これらの基は、直鎖状、分枝状、又は不飽和型であることができる。これらアリーレン基及びアルキレン基の例は、R<sup>4</sup>の例としても考えることができる。R<sup>4</sup>に関し、好適なアルキル基は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基であり、また好適なアリール基はフェニル、ビフェニル及びナフチルである。

【0051】

同一であっても異なっていてもよいR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に関して、アルキル基(例えばC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基)の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が含まれるが、これに限定されるものではない。好ましくは、アルキル基はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基である。アリール基の例としては、フェニル、ビフェニル及びナフチルが含まれるが、これに限定されるものではない。ここに記したアルキル及びアリール基、並びに明細書全体に記述されているアリーレン基及びアルキレン基は、本発明の目的に関して、非置換又は置換であってよい。R<sup>5</sup>は、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に関して説明したのと同じタイプのアルキル及びアリール基であってよい。

【0052】

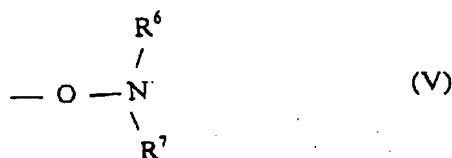
安定遊離ラジカルであるSFRは、粒子に結合している基の残部をキャップすることができれば何れのラジカルでもよい。SFRの例としては、ニトロオキシド遊離ラジカル、(例えば2,2,5,5-テトラメチル-2-ビロリジニルオキシ)及び2,2,6,6-テトラメチルビペリンジニルオキシ)、有機ヒドラジル化合物、有機ベダジル化合物、有機アロキシ化合物(例えば2,4,6-トリ第3ブチルフェノキシラジカル、ガルビノキシル(2,6-ジ第3ブチルアルファー-3,5-ジ第3ブチルオキソ-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデンバラトリオキシ)ラジカル)、不対電子が炭素上にあるアリールアルキル又はアリールシクロアルキル、置換型トリフェニルメチル、置換型トリフェニルアミン、及びこれら化合物の誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。

【0053】

本発明に使用されるSFRは、下式を有することが好ましい：

【0054】

【化21】



[ 0 0 5 5 ]

又は、



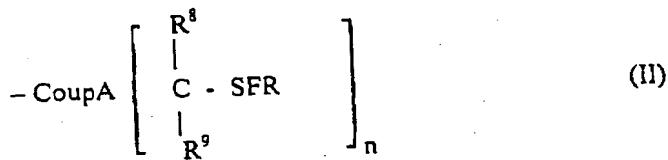
( $R^6$  及び  $R^7$  は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ置換型又は非置換型のアルキル又はシクロアルキル基を示し；又は  $R^6$  及び  $R^7$  は、共になりシクロアルキル基を形成することができ； $A^r$  は、置換型又は非置換型の芳香族基を表す）。アルキル基及び芳香族基の代表例は、置換基  $R^2$  及び  $R^3$  に関して説明したものと同じであってよい

[ 0 0 5 6 ]

本発明の別の実施態様は、式（II）の基が結合した変性粒子及び凝集体に関する。この粒子は、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体、又は少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つのシリコン含有種相を含む凝集体である。この粒子又は凝集体に結合している基は下記の式を有する：

[ 0 0 5 7 ]

【化 2 2】



[ 0 0 5 8 ]

(Coup Aは、Si含有基、Ti含有基、Cr含有基又はZr含有基を表し；R<sup>0</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>1</sup>、-NHR<sup>1</sup>、-NR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>、又は-SR<sup>1</sup>を表し(R<sup>1</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基)；SFRは安定遊離ラジカルを表し；またnは1～3のいずれかの整数を表す)。好ましくはCoup Aは、粒子又は凝集体に結合し、特にSi含有基の場合には、Coup Aの一部を形成できる酸素ラジカルを介して粒子又は凝集体に結合する。

[ 0 0 5 9 ]

Si含有基の例には、ジメチルシリルメチル、ジアルコキシリルメチル等が含まれるが、これに限定されるものではない。Ti含有基の例には、アルファ置換型トリアセチルチタン等が含まれるが、これに限定されるものではない。Zr含有基の例には、ジアルフアメトキシネオベンチルジルコネート、アルミニウムジルコネート等が含まれるが、これに限定されることはない。

· [ 0 0 6 0 ]

置換基  $R^8$  及び  $R^9$  の例は、上記置換基  $R^2$  及び  $R^3$  と同一でよい。同様に、置換基  $R^{10}$  の例も、上記置換基  $R^5$  と同一でよい。また、SFR も上記に同一である。

[ 0 0 6 1 ]

例えば式(1)の様な式の結合基を有する変性粒子は、以下の様式にて作ることができ。すなわち、カーボンブラックの様な粒子は、初めに粒子に結合しているビニル置換芳香族基又はビニル置換アルキル基を有することができる。この結合は、ここにその全てが参照されて取り込まれているPCT国際公開WO96/18688及び米国特許第5,59,169号、同5,559,169号；同5,571,311号、並びに米国特許出願08/572,525号に記載の方法で実施できる。

【 0 0 6 2 】

続いて、ビニル置換芳香族基又はビニル置換アルキル基が結合している粒子を、反応性遊離ラジカル源及び安定遊離ラジカル源と十分な時間及び十分な温度で反応させ、式(I)の様な結合基を有する変性粒子を形成する。安定遊離ラジカル源に対する反応性遊離ラジカル源のモル比は、約0.7～約2.0、好ましくは約0.9～約1.1である。反応性遊離ラジカル源の例には、過酸化ベンゾイルの様な有機過酸化物、及びアゾビスイソブチロニトリルの様なアゾ開始体等が含まれるが、これに限定されるものではない。反応性遊離ラジカル源は、粒子上に存在するビニル芳香族基又はビニルアルキル基と反応するに十分な量で存在している。好ましくは、反応性ラジカル源の量は、約0.01mmolに/g(粒子重量)～10mmol/g、より好ましくは約0.01～5mmol/gである。

[ 0 0 6 3 ]

あるいは、本発明の変性粒子は、初めに式(I)の様な上記式の基を形成することによって製造できる。好ましくは、安定遊離ラジカル基は、それが利用される場合には芳香族基のメタ位又はパラ位に結合される。次に、安定遊離ラジカル基を有する芳香族基又はアルキル基を有する基を、上記参照特許明細書中の方法によりジアゾニウム処理して粒子に結合する。この場合、上記参照特許記載の方法によって、上記の式の基のうちの1つを有するジアゾニウム塩が、まず形成される。続いて、これらの式の基を、粒子に結合することができる。これほどは好ましくない方法では、本発明の式は、粒子上のヒドロキシリル基又はカルボニル基を介して、粒子に結合できる。また、本発明の変性粒子は、少なくとも1つのアルコキシシリル、アルコキシチタニル、又はアルコキシジルコニル基を有する安定遊離ラジカル化合物を粒子に結合することにより形成することができる。この具体的な工程では、粒子は好ましくは、金属酸化物又は金属水酸化物、又はカーボン表面を有する。この具体的な実施態様では、式(I-I)又は(I-V)の基を、粒子に結合するであろう。

[ 0 0 6 4 ]

別の工程では変性粒子は、初めに芳香族基又はアルキル基を得、それを化合物と反応させて、SFRの存在を除いて上記式と同じ基を形成することによって製造できる。言い換えれば、式  $A - R^1 - CR^2 R^3$  を有する基をまず形成し、続いてSFRをこの基に結合させて、粒子に結合させることができる本発明の式(I)の基を形成する。この工程では、 $R^2$  及び  $R^3$  は水素であることが好ましい。

[ 0 0 6 5 ]

1つの関連する方法には、式  $A - R^1 - CR^2R^3$  を有する基の様な芳香族基又はアルキル基を初めに得、続いて例えば上記の方法によりジアゾニウム処理を行うことによって、これを粒子上に結合し、そして SFR 基を結合して、本発明の式 (I) の基を形成することを含む。本発明の実施例 7 は、この工程の具体的実施態様が示されている。より詳細には、この方法は、陽子引き抜き反応を含む。ここでは、炭素中心ラジカルを残す引き抜き可能な陽子を含む基が、粒子に直接に結合した芳香族基又はアルキル基上に結合していく。この方法の目的に關して、芳香族基又はアルキル基を初めに粒子に結合させ、続いて引き抜き可能な陽子を有する基を結合させること、又は引き抜き可能な陽子を有する芳香族基若しくはアルキル基を、例えば上記のジアゾニウム処理によって、粒子に結合することができる。次に、反応性遊離ラジカル源及び安定遊離ラジカル源を、引き抜き可能な陽子を含む基を持つ芳香族基又はアルキル基が結合している粒子と十分な時間及び十分な温度で反応させて、式 (I) の様な結合基を持つ変性粒子を形成する。続いて、この式 (I)

) の様な結合基を持つ変性粒子は、前記式 (I I I) の様な基が結合しているポリマーを得るために重合反応に供することができる。この工程では、反応性遊離ラジカル源は、引き抜き可能な陽子を持つ基から陽子を引き抜き、それによって炭素中心ラジカルが残す。これは、安定遊離ラジカル源、それに結合することを可能にして、前記式 (I) の様な本発明の変性粒子を作る。炭素中心ラジカルを残す引き抜き可能陽子を含む基の例としては、アルキル基、オレフィン結合に対してアルファ位に水素原子を持つアルケン等が含まれる。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の  $C_1 \sim C_{2,0}$  アルキル基がある。この方法に関する反応性遊離ラジカル源は、過酸化ベンゾイル及び過酸化  $t$ -ブチルの様な有機過酸化物であってよい。安定遊離ラジカル源の例は上記の通りであり、この方法についても同じであってよい。この方法はまた、変性粒子集合体が式 (I I) 及び (I V) の基の様な結合基を有する場合にも適用できる。

## 【0066】

あるいは、本発明の変性粒子の製造方法は、3段階の方法で実施できる。ここでは、初めにアルキル又は芳香族基を粒子に結合させ、続いて式  $R^1 - C - R^2 R^3$  の基を、芳香族基又はアルキル基に結合する。そして第3段階で、SFRを  $R^1 - C - R^2 R^3$  基に結合することができる。

## 【0067】

また、上記式のうちの1つの結合基を持つ変性粒子の製造では、ビニル置換型アミノ芳香族若しくはアルキル化合物、又はビニル置換アルコキシシリル、チタニル、又はジルコニル誘導体をジアゾ化することによって、脂肪族ビニル基を粒子表面に結合することができる。続いてビニル基を、有機過酸化物及び安定遊離ラジカルと反応させる。ここでは、有機過酸化物及び安定遊離ラジカルは、ビニル基の少なくとも1%、好ましくはビニル基の約50%～約100%と反応するのに十分な量で存在し、有機過酸化物と安定遊離ラジカルとのモル比は、約0.5:1～約1:1が好ましい。

## 【0068】

式 (I I) の変性粒子は、以下の方法にて作成できる。少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体は、本願でも参照され取り入れられている米国特許出願08/828,725号の記載に従って製造できる。少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体は、米国特許出願08/446,141号及び同08/750,017号の記載に従って製造できる。続いて溶媒中の凝集体にカップリング剤を添加し、混合して、凝集体又は粒子をカップリング剤と反応させることができ。次に、上記の様に、結合しているカップリング基を持つ凝集体又は粒子を、反応性ラジカル源及び安定遊離ラジカル源と反応させることができる。

## 【0069】

上記反応の目的に関して、反応は十分な時間及び温度で行わせて、粒子状又は凝集体上に結合基を形成すべきである。一般に、この時間は約3分～約96時間であり、より好ましくは約1時間～約24時間である。反応温度は過酸化物の半減期に依存し、好ましくは約50℃～約200℃であり、より好ましくは約75℃～約125℃である。

## 【0070】

上記の各種方法に関し、何れの溶媒、すなわち水性又は非水性溶媒が利用できる。溶媒は、粒子上のラジカルに干渉しないことが好ましい。好ましくは溶媒は、トルエン、ベンゼン、又はキシレンである。各種溶媒の混合物も同様に利用できる。

## 【0071】

上記変性粒子に関しては、これら粒子又は凝集体を、ビニルあるいはジエン含有モノマーの様な1又は複数種の重合可能モノマーと反応させることで、これら結合基上にポリマーを結合することができる。この様なモノマーの具体例としては、スチレン、イソブレン、ブタジエン、クロロメチルスチレン、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレート、並びにアクリル酸及びアクリル酸エステル、及びメタクリル酸及びメタクリル酸エステルが含まれるが、これらに限定されるものではない。より具体的なモノマーには、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの様なヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの様なヒドロ

キシアルキル(メタ)アクリレート；メチルアクリレート又はブチルアクリレートの様なアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；2-アクリルトリメチルエチル塩化アンモニウム；アミノエチルアクリレート；アクリロニトリル；酢酸ビニル等が含まれるが、これらに限定されるものではない。

## 【0072】

2種類又はそれよりも多くのモノマーの混合物を利用すること、且つ／又は統合して重合させることができる。本発明の目的に關して、モノマー含有ビニルには、ビニル含有モノマーと共役の又は非共役のオレフィン基を更に有するビニル含有モノマーが含まれる。

重合反応は、モノマーの重合が、粒子又は凝集体上に結合している基の一部が形成する条件で実施される。これらの条件は好ましくは、変性粒子をモノマーと共に80℃以上、好ましくは約120℃～約150℃の温度で、随意の溶媒の存在下に加熱することである。反応は、温度を80℃以下に下げることで停止させることができる。その後、ポリマー変性粒子には、蒸留、蒸気ストリッピング又は沈殿、あるいは残存するモノマー及び溶媒を取り除くためのその他の既知の処理を行うことができる。

## 【0073】

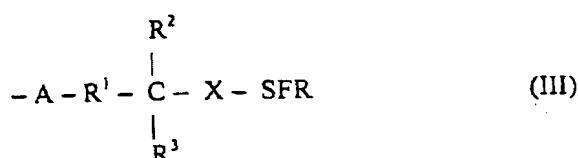
この様にして、重合反応は、変性粒子又は凝集体上に、任意の長さのポリマーを作ることができる。例えば、好ましくは約500～約1,000,000の範囲の分子量を持つポリマーを作ることができる。その他の平均分子量の範囲としては、限定するわけではないが、約500～約3,000、約500～約2,000、約500～約500,000を挙げることができる。ポリマーは、ホモポリマー、及び約1,000～約250,000を挙げることができる。ポリマーは、分枝型は、ブロック、グラフトあるいはランダム型のポリマーでもよい。ポリマーは、分枝型でも非分枝型でもよい。コーム型ポリマーの様なポリマーを、形成又は主ポリマー鎖よりも非分枝型でもよい。主ポリマー鎖上にグラフトされたポリエチレンイミン又はポリアルキレンオキシドの様なポリアミンがあるが、これに限定されるものではない。形成されるポリマーは、イオン性(例えば陽イオン性又は陰イオン性)又は非イオン性ポリマーであってよい。ポリマーの具体例としては、ポリアミド類、ポリアクリル類、ポリビニルアセテート類、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピリジン類、ポリビニルピロリドン類、ポリビニルイミダゾール類及びアクリルアミド類、ならびにそれらの誘導体及び組合せが含まれるが、これに限定されるものではない。

## 【0074】

重合が起こると、変性粒子は、下式の結合基を持つようになる；

## 【0075】

## 【化23】



## 【0076】

(置換基は前記式(I)に同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す)。

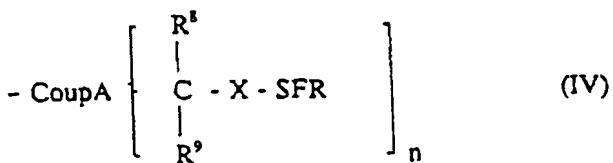
## 【0077】

同様に、式(I I)の基を持つ変性粒子又は凝集体を、1又はそれ以上のモノマーの導

入により重合させると、粒子又は集合体に結合した基は次式を有する：

【0078】

【化24】



【0079】

(置換基は式 (II) に同じであり、Xは少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表す)。

【0080】

別の実施態様では、変性粒子は、粒子に直接に結合した-SFR基を含む有機基を有する。好ましくは、-SFR基は直接に粒子に結合している。-SFR基及び粒子は上記に同じであってよい。このタイプの変性粒子は、カーボンブラックの様な粒子を安定遊離ラジカルを含む有機基と共に、トルエンの様な溶媒中において、好ましくは不活性雰囲気内に於いて加熱することによって、調製することができる。-SFR基を持つ結合有機基を有するこの変性粒子では、上記の方法と同じ方法で変性粒子を重合可能モノマーと反応させることによって、-SFR基上にポリマーを結合することができる。

【0081】

上記の-SFR基含有基の何れについても、-SFR基又はその重合体を含む変性粒子又は集合体は、上記式内の-SFR基の位置に停止部分(-T)が配置されるようにして、当業者に公知の任意の方法によって、停止させることができる。具体的には、-SFR基を陽子(例えば水素原子)で置換すること、不均化させること、又は基転移等によりある種の化学基と交換することができる。例えば、-SFR基は、金属含有基(例えば錫の化合物)、ヒドロキシ基、又はハロゲン基で置換できる。本発明の目的に關して、停止部分は、1段階又は多段階的で、-SFR基を置換又は交換することで化学結合を形成することができる化学基であればいずれでもよい。例えば、-SFR基を交換するヒドロキシ基又はハロゲン基は、当業者に公知の通常の酸化反応の様な方法によって、修飾、又は有機基の様な化学基と交換することができる。-SFR基を取り除き、そして別の基又は停止するこの停止反応は、例えば本明細書で参照され取り込まれている1997年、9月7~11日、ラスベガスで開催された214ASC国際会議(214ASCN at' 1Mig, Las Vegas)、ORGN 061, Gravert, D. J. : Datta A. ; Wentwort P., Jr. ; Janda, K. D. , に記載の方法により実施できる。

【0082】

本発明の変性粒子、好ましくは本発明の変性粒子を重合及び停止させたものは、ポリマー組成物の一部を形成することができ、またポリマー組成物でよく使用され、また見い出される他の成分と共に存在できる。

【0083】

本発明の変性粒子は、様々な応用に利用できる。例えば、それは、印刷用インク及びインクジェットインク、トナー、自動車用コーティング剤等の様な、コーティング配合物又は組成物、インク配合物又は組成物、又はトナー配合物又は組成物において利用できる。また変性粒子は、ポリマー組成物の様な組成物用の強化材として利用でき、また耐衝撃性改良材として、又はポリマー組成物の相溶性を高めるために利用される試薬として利用で

きる。

【0084】

より詳細には、タイヤ、ホース、押し出し成形体、シール、ガスケット及び防振ユニットを含むエラストマー組成物の強化、並びに多相エラストマー混合組成物中の1つのエラストマー相の比強化；ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂、並びに熱可塑性エラストマー及びポリオレフィン樹脂の様な熱可塑性組成物の強化；例えばアクリル樹脂の様な熱硬化組成物の強化；熱可塑性組成物の耐衝撃性改良；熱硬化性組成物の耐衝撃性改良；熱可塑性組成物、コーティング、熱可塑性エラストマー及び架橋型組成物への顔料、強化材及び／又はUV保護材の添加のための、高度に分散性のマスター・バッチ；固相有機合成のための合成担体として；有機及び無機成分両方のための、溶出抽出工程用の担体又は溶媒として；且つ／又は例えば衛生服、植物用成長培地での利用のような、水性材料及び炭化水素材料の超吸着材としてである。

【0085】

本発明の変性粒子は、エラストマー組成物に導入すること、又エラストマー組成物の一部を形成させることができること、カップリング剤等のその他の通常のエラストマー組成物の成分も、同時に存在させることができる。

【0086】

ここで使用されるカップリング剤としては、粒子に結合する1つの官能価とエラストマーに結合する別の官能価を有するエラストマーに、カーボンブラック又はシリカの様な充填材をカップリングさせることができるものと化合物が含まれるが、これに限定されるものではない。シリカ又はカーボンブラックをエラストマーにカップリングするのに有用なカップリング剤は、シリコン処理カーボンブラックにも有用であると考えられる。有用なカップリング剤には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン(Si-69)、3-チオシアネートプロピル-トリエトキシシラン(Si-264、Degussa AG、ドイツ製)、 $\gamma$ -メルカプトプロピル-トリメトキシシラン(A189、Union Carbide社、Danbury, Connecticut)の様なシランカップリング剤；ジルコニウムジネオアルカノールアトジ(3-メルカプト)プロピオナート-O(NZ66A、Kenrich Petrochemical, Inc. Bayonne, New Jersey)の様なジルコネートカップリング剤；チタネートカップリング剤；N, N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1, 6-ジアミノヘキサン(Sumifine 1162、住友化学株式会社、日本)のようなニトロカップリング剤；ポリアルコキシシロキサン(例えば、横浜ゴム株式会社、日本)；及びこれらの任意の混合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。カップリング剤は、例えばDegussa AGより入手できるSi-69とN330カーボンブラックの混合物であるX50-Sの様に、好適なキャリアーとの混合物として提供されることがある。

【0087】

本発明のエラストマー化合物は、本発明の変性粒子を、任意のエラストマー、例えばカーボンブラックと配合するのに有益なエラストマーと配合することによって、本発明の変性粒子から得ることができる。

【0088】

任意の好適なエラストマーを変性粒子と配合して、本発明のエラストマー化合物を提供することができる。この様なエラストマーとしては、1, 3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン及びプロピレンのホモ又はコポリマーがあるが、これらに限定されるものではない。エラストマーは、示差走査熱量計(DSC)により測定される約-120°C～約0°Cの範囲のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を持つことが好ましい。例としては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びその油展誘導体が含まれるが、これに限定されるものではない。上記のものの何れの配合物も利用できる。

【0089】

本発明での利用に好適なゴムには、天然ゴム及びその誘導体、例えば塩素化ゴム及びエポキシ化ゴムがある。本発明の変性粒子は、合成ゴム、例えばスチレン19部に対しブタジエン81部のコポリマー、スチレン30部に対しブタジエン70部のコポリマー、スチレン43部に対しブタジエン57部のコポリマー、及びスチレン50部に対しブタジエン50部のコポリマーの様な、スチレン約10～約70重量%とブタジエン約90～30重量%のコポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンの様な共役ジエンのポリマー及びコポリマー、及びこのような共役ジエンと、このような共役ジエンと共重合可能なエチレン基含有モノマー、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、アクリロニトリル、2-ビニル-1-ブリジン、5-メチル2-ビニルブリジン、5-エチル-2-ビニルブリジン、2-メチル-5-ビニルブリジン、アルキル置換型アクリレート又はメタクリレート、ビニルケトン、メチルイソブロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファ-メチレンカルボキシル酸及びそのエステル及びアミド（例えばアクリル酸、メタクリル酸及びジアルキルアクリル酸アミド）とのコポリマーと共に利用することもできる。また、エチレンと、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びオクテンの様な他の高級アルファオレフィンとのコポリマーも本利用に好適である。利用できる別のモノマーには、ノルボルネン、及びhex-1,5-ジエン等がある。

#### 【0090】

従って、本発明のゴム組成物は、1又はそれよりも多くのエラストマー、硬化剤、補強充填材、カップリング剤及び随意に各種の加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤を含むことができる。上記の例に加え、エラストマーは、1,3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソブチレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等より製造されるポリマー（例えばホモポリマー、コポリマー及びターポリマー）であってもよいが、これらに限定されるものではない。これらエラストマーは、DSCで測定したときに、-120℃～0℃のガラス転移温度を持つことが好ましい。この様なエラストマーの例には、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）及びポリ（イソブレン）が含まれる。

#### 【0091】

本発明で開示されているエラストマー組成物には、加硫組成物（VR）、熱可塑性加硫体（TPV）、熱可塑性エラストマー（TPE）及び熱可塑性ポリオレフィン（TPO）が含まれるが、これらに限定されない。TPV、TPE及びTPO材料はさらに、その押出性能や特性の損失なしに複数回成形できる性能によって分類される。

#### 【0092】

エラストマー組成物は、1又はそれ以上の硬化剤、例えば硫黄、硫黄供与体、活性化剤、促進剤、過酸化物、及びエラストマー組成物の加硫に利用される他の系を含むことができる。

#### 【0093】

本発明の凝集体及び随意の1又は複数のカップリング剤を含む得られたエラストマー性コンパウンドは、トレッドコンパウンド、アンダートレッドコンパウンド、サイドウォールコンパウンド、ワイヤースキムコンパウンド、インナーライナーコンパウンド、ビーズ、アペックス、車両用タイヤのためのカーカス及び他の部分のためのコンパウンド、工業的なゴム製品、シール材、タイミングベルト、動力伝達ベルト、及びその他ゴム製品の様な各種のエラストマー製品に利用できる。

#### 【0094】

本発明の実施態様では、少なくとも1種類の本発明の変性粒子を含む本発明のエラストマー組成物は、650℃での窒素熱分解後に、総計で約1～約60重量%の残留物をもたらすことができる。

#### 【0095】

本発明の目的に関して、インクは、少なくとも1種類の重合-停止変性粒子、及び少なくとも1種類のインクビヒクルを含む。インクジェットインク組成物は、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と少なくとも1種類のインクジェットインクビヒクルを含む。一般

に、ここでは、コーティングとインクに関する特許国際公開WO 97/47699号に記載の配合であって、本発明の変性粒子を含有する配合が利用できる。コーティング配合物は、少なくとも1種類の重合停止変性粒子と、少なくとも1種類の適当な溶媒を含む。結合剤の様なその他の通常の添加物も、コーティング配合物に含有させることができる。

## 【0096】

これら配合物のそれぞれは更に、通常の顔料、及び随意の通常の成分又は添加物、例えば米国特許第5,571,311号、同第5,572,198号、同第5,266,361号、同第5,707,432号に記載の成分又は添加剤（例えば潤滑剤、結合剤、染料、殺生物剤、界面活性剤、浸透剤）を含むことができる。上記特許文献はいずれも、その全てをここで参照して、本明細書の記載に含める。

## 【0097】

トナーは、少なくとも1種類の重合停止変性粒子とレジン粒子とを含むことができる。

## 【0098】

米国特許第5,278,018号、同第5,275,900号、同第5,695,899号、及び同第5,116,712号に記載の様な、トナー配合物のための通常の標準的な成分又は添加物は、本発明に利用可能である。尚、これら特許文献は、ここで参照してその全てを本明細書の記載に含める。トナーは、正又は負に荷電されたトナー組成物であつてよい。

## 【0099】

本発明の変性粒子を取り込んでいる各種の生成物には、カーボン生成物（例えばカーボンブラック）、金属酸化物（例えばシリカ、酸化亜鉛及び酸化アルミニウム）、金属ケイ酸塩（例えばクレー、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムケイ酸塩）、変性シリカ、有機基が結合している変性カーボン生成物、少なくとも1つの炭素相と少なくとも1つのシリコン含有種相を含み、且つ随意に有機基が結合している凝集体、少なくとも部分的にシリカで覆われているカーボンブラック、又はそれらの何れかの組合せの様な、1又は複数種の別のタイプの粒子も存在していてよい。ここに記した生成物のいずれについても、上記の各種の生成物において、1種類以上の本発明の変性粒子が存在していてよい。

## 【0100】

本発明を、以下の本発明の例示のみを目的とした実施例により更に説明する。

## 【0101】

実施例実施例1

カーボンブラックへの、2,2,6,6-テトラメチルビペリジニルオキシ遊離ラジカル（TEMPO）の結合

## 【0102】

TEMPO及び7H等級のカーボンブラックをトルエンに加え、不活性雰囲気において130℃で96時間にわたって加熱した。カーボンブラックをトルエンから濾過し、蒸留水で洗浄し、そして乾燥した。

## 【0103】

得られたカーボンブラックのケルダール（Kjeldahl）分析より、カーボンブラックの窒素含有量が、0.040～0.57重量%に増加したことが示された。この値は、カーボンブラック表面積1平方メーター当たり、0.09マイクロモルのTEMPOが結合していることに相当する。

## 【0104】

この例を多ジアゾ化法による硫酸の結合例と比較すると、この例は表面の約3%が被覆されたことに相当する。

## 【0105】

実施例2

実施例1で調製されたTEMPO変性カーボンブラックを、新たに蒸留されたスチレンと組合せ、不活性アルゴン雰囲気において下記の表に記載の様々な時間にわたって加熱した。

## 【0106】

定められた時間の終了後、熱源を除いて反応を停止した。処理済みカーボンブラックサンプルを濾過し、ソックスレー還流条件下にテトラヒドロフランを用いて48時間にわたって抽出した。

## 【0107】

TGA分析、及び窒素流量50ml/分における20°C/分の加熱速度を利用して、処理済みカーボンブラックサンプルの窒素含有量を分析した。

## 【0108】

【表1】

温度(°C)	時間(時間)	有機物含有量 (カーボンブラック重量当たりの%)
125	16	1.12%
150	16	2.46%
130	72	16.5%

## 【0109】

## 実施例3

アミノスチレンをジアゾ化（米国特許第5,571,311号の方法を利用）することによって調製したビニルベンゼン官能化カーボンブラックを、過酸化ベンゾイル及びTEMPOと、アルゴン雰囲気下において16時間にわたって70°Cで反応させた。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出し、ケルダール法によって窒素分析すると、カーボンブラック表面積1平方メートル当たり2マイクロモルのTEMPOが結合していることが示された。

## 【0110】

## 実施例4

実施例3記載の変性カーボンブラックを、スチレンと共に、不活性アルゴン雰囲気において72時間にわたって130°Cで加熱した。反応したカーボンブラックを、ソックスレー還流条件で48時間にわたってテトラヒドロフランで抽出して、未結合のポリスチレンを除去した。TGA分析の結果、反応カーボンブラックは、35%（カーボンブラック重量に基づいて）の有物質を含んでいた。

## 【0111】

## 実施例5（比較）

GeorgesによりMacromolecules、vol. 26、2987~8ページ（1993年）に記述された方法を用いて、GPCによる分子量11,200且つ多分散性1.3のTEMPO停止ポリスチレンを製造した。

## 【0112】

## 実施例6（比較）

実施例5で製造したTEMPO停止ポリスチレンを、不活性アルゴン雰囲気において下記の表に記載の条件で、トルエンにおいてカーボンブラックと共に加熱した。得られたカーボンブラックをテトラヒドロフランで抽出して、未結合のポリマーを除去し、カーボン粒子に結合した残留ポリマーを、TGA分析により決定した。

## 【0113】

【表2】

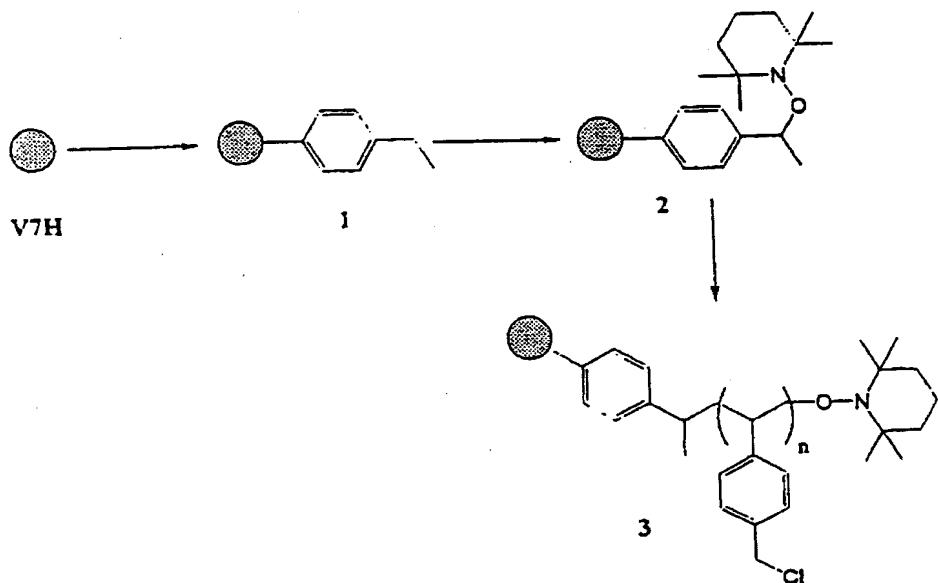
カーボンブラック 量(重量)	ポリスチレン 量(重量)	温度 (°C)	時間 (時間)	T G Aによる 結合ポリマー量 (重量)
10%	90%	140	44	9.4%
50%	50%	125	23	6.2%

[ 0 1 1 4 ]

### 実施例 7

【 0 1 1 5 】

【化 2 5】



[ 0 1 1 6 ]

## エチルアニリンカーボンブラック付加体 1

エチルアニリン (4 mmol) の水サスペンション (60 mL) に、塩酸 (37%、8.0 mmol) 及び Vulcan (商標) 7Hカーボンブラック (10 g) を加えた。亜硝酸ナトリウム (4.4 mmol) の水溶液 (5 mL) をゆっくり加え、液を空気下において30分間にわたって攪拌した。温度を70°Cに上げ、3.5時間にわたって攪拌を継続した。液を濾過し、水で洗浄 (4 × 100 mL) し、真空オープン中で24時間にわたって乾燥した。

[ 0 1 1 7 ]

## Tempo カーボンブラック付加体 2

変性カーボンブラック 1 (50 g, 0.4 mmol/g, 20 mmol) を、N<sub>2</sub>ガスで30分間バージし、続いてトルエン (250 mL) 及びTEMPO (40 mmol) を加え、更にt-過酸化ブチル (100 mmol) を滴下して加え、溶液を100℃で48時間にわたって加熱した。メタノール (100 mL) を加え、変性カーボンブラックを濾

過して除去し、メタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄した (4 × 200 mL)。

【0118】

ポリ(クロロメチルスチレン) 変性カーボンブラック 3

変性カーボンブラック 2 (10 g, 4 mmol) を N<sub>2</sub> で 30 分間にわたってバージした後で、トルエン (50 mL) 及びクロロメチルスチレン (40 mmol) を加えた。溶液を 130 °C で 72 時間にわたって窒素下で攪拌しながら加熱した。メタノール (50 mL) を加え、そして溶液を濾過した。残査を洗浄液が無色になるまでメタノールで洗った (4 × 100 mL)。分析を目的とするサンプルに対して、更に 72 時間にわたってソックスレー抽出を実施した。

【0119】

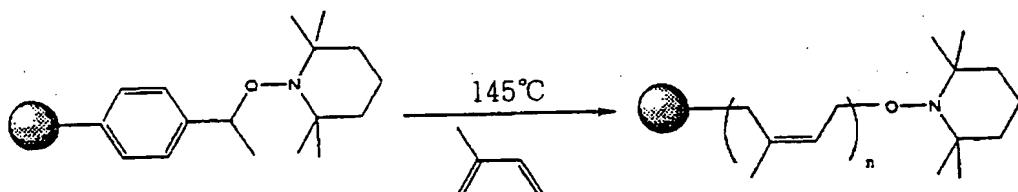
エチルアニリンをカーボンブラック上でジアゾ化するが、この方法は、アルキル基又はその他の引き抜き可能な陽子を含む基が利用可能な又は化学反応により適用可能な他の粒子の表面にも等しく応用できる。本反応の副生成物は、t ブタノールと未反応の TEMPO のみであることから、容易な精製及び生成物や試薬の再生が可能である。この方法は任意の過酸化物によるアルキル基又は他の基からの陽子の引き抜きのためにも応用できる。形成された材料を、モノマーの付加による「リビング (living)」遊離ラジカル重合の開始体として用いること、又はモノマーと反応させる前に沈殿及び/又は抽出により精製することができる。元素分析及び TGA 分析によれば、標準的な TEMPO 「リビング」遊離ラジカルの重合条件における TEMPO 付加体の反応は、ポリマーの形成をもたらす。この方法は、「リビング」遊離ラジカル重合条件において反応することが既知である任意の活性モノマーの重合にも利用できるだろう。この方法は、それが提供するコストに関する利点に加え、工業スケールのポリマー変性粒子をもたらすための比較的清浄な経路も提供する。

【0120】

実施例 8

【0121】

【化 26】



【0122】

イソブレン (300 mL) を、パー (Parr) 加圧反応器中の TEMPO 変性 V7H に加えた。反応器を密封し、脱気し、アルゴンで加圧 (20 g, 0.35 mmol/g) した。混合物を 145 °C で 18 時間にわたって加熱した。得られた黒色サスペンションを、激しく振盪されているメタノール内に滴下し、濾過して単離した。黒色の固体を 70 °C で乾燥した。

【0123】

分析：

イソブレン：48.32 重量% (TGA)

T<sub>g</sub> (開始) = 59.25 °C

【0124】

ここに開示された発明の説明及び実施を参考にすれば、当業者にとって本発明の別

の実施態様は明らかであろう。これらの説明及び実施例は例示を目的とするものであり、本発明の真の範囲及び本質は特許請求の範囲により示される。尚、本発明の実施形態としては下記の実施形態を挙げることができる：

[ 0 1 2 5 ]

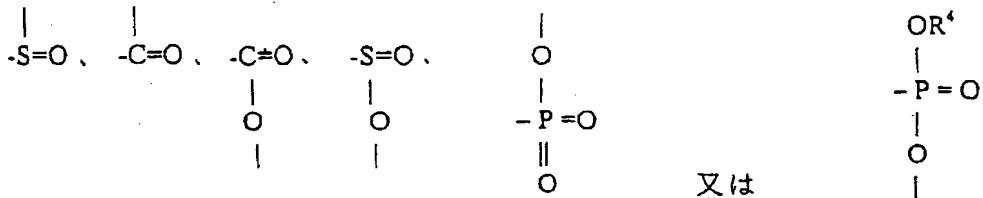
(実施形態1) 次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子:

【化 2 7】



(Aは少なくとも1つの芳香族基、又は少なくとも1つのアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

【化 2 8】

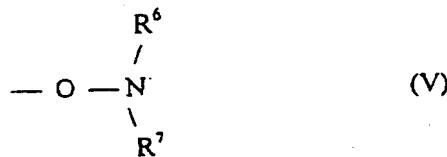


を表し ( $R^4$  は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基) ;  $R^2$  及び  $R^3$  は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、一  $O R^5$  、 $-NHR^5$  、 $-NR^5 R^5$  又は $-SR^5$  を表し ( $R^5$  は同一であっても異なっていてもよく、アルキル基、又はアリール基) ; 且つ  $SFR$  は安定遊離ラジカルを表す)。

[ 0 1 2 6 ]

(実施形態2) 前記 SFR が、次式である、実施形態1の変性粒子：

【化 2 9】



又は、



(R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれが置換型又は非置換型アルキル又はシクロアルキル基を表し、又は R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、共に一つとなりシクロアル

キル基を形成する； $A_r^2$  は芳香族基を表す）。

【0127】

(実施形態3) 前記粒子が、カーボン生成物、カーボン生成物以外の顔料、金属酸化物、金属水酸化物、又はそれらの混合物である、実施形態1の変性粒子。

【0128】

(実施形態4) 前記粒子が、グラファイト、ガラス質カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、又はそれらの混合物である、実施形態1の変性粒子。

【0129】

(実施形態5) 前記粒子が、カーボンブラックである、実施形態1の変性粒子。

【0130】

(実施形態6) 前記粒子が、少なくとも1つのシリコン含有種相、及び少なくとも1つの炭素相を含む凝集体である、実施形態1の変性粒子。

【0131】

(実施形態7) 前記粒子が、少なくとも1つの金属含有種相、及び少なくとも1つの炭素相を含む凝集体である、実施形態1の変性粒子。

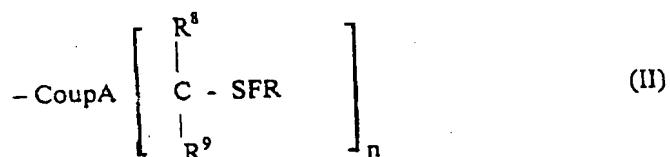
【0132】

(実施形態8) 前記SFRが、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はそれらの誘導体である、実施形態1の変性粒子。

【0133】

(実施形態9) (a) 少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも一つの炭素相及び少なくとも一つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、及び (b) 前記粒子又は凝集体に結合しており、且つ以下の式を持つ基を含む、変性粒子又は凝集体：

【化30】



(CoupAは、Siに基づく基、Tiに基づく基、Crに基づく基、又はZrに基づく基を表し； $R^8$  及び $R^9$ は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、 $-OR^{10}$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-NR^{10}R^{10}$ 、又は $-SR^{10}$ を表し( $R^1$ は同一であっても異なっていてもよく、アルキル基、又はアリール基)；SFRは安定期離ラジカルであり、nは1～3のいずれかの整数を表す)。

【0134】

(実施形態10) 前記金属含有種相が、アルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネシウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合物を含む、実施形態9の変性粒子又は凝集体。

【0135】

(実施形態11) 前記SFRが、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はそれらの誘導体である、実施形態9の変性粒子又は凝集体。

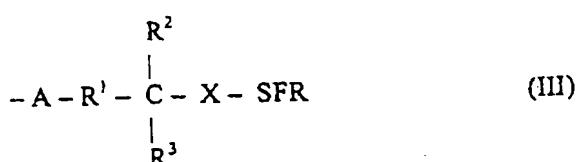
[ 0 1 3 6 ]

(実施形態12) 前記粒子又は凝集体が、炭素相及び金属含有種相を含む凝集体、又は炭素相及びシリコン含有種相を含む凝集体である、実施形態9の変性粒子又は凝集体

[ 0 1 3 7 ]

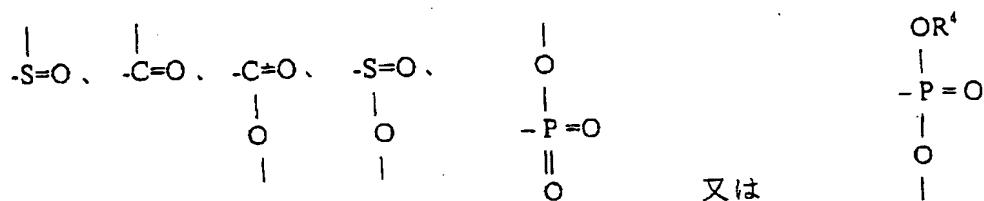
(実施形態13) 次式の基が結合した粒子を含む変性粒子：

[化 3 1]



(Aは、少なくとも1つの芳香族基あるいはアルキル基を表し; R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

[化 3 2 ]



[0 1 3 8]

(実施形態14) 前記粒子が、炭素生成物、炭素生成物以外の顔料、金属酸化物、金属水酸化物、又はその混合物である、実施形態13の変性粒子。

卷之三

〔0139〕  
(実施形態15) 前記粒子が、グラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、又はそれらの混合物である、実施形態13の変性粒子。

[01401]

(実施形態16) 前記粒子が、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体である、実施形態13の変性粒子。

101411

(実施形態 17) 前記粒子が、少なくとも 1 種類の金属含有種相及び少なくとも 1 種類の炭素相を含む凝集体である、実施形態 13 の変性粒子。

## 【0142】

(実施形態18) 前記粒子が、カーボンブラックである、実施形態13の変性粒子

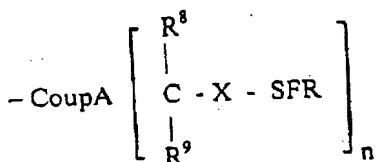
## 【0143】

(実施形態19) 前記SFRが、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリンジニルオキシ、又はそれらの誘導体である、実施形態13の変性粒子又は凝集体。

## 【0144】

(実施形態20) (a) 少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つの金属含有種相を含む凝集体、少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つのシリコン含有種相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、及び (b) 前記粒子又は凝集体に結合しており、且つ以下の式を持つ基を含む、変性粒子又は凝集体：

## 【化33】



(CoupAは、Siに基づく基、Tiに基づく基、Crに基づく基、又はZrに基づく基を表し；R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>10</sup>、-NHR<sup>10</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>、又は-SR<sup>10</sup>を表し (R<sup>10</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、又はアリール基)；SFRは安定遊離ラジカルを表し；Xは、少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されたポリマーを表し；且つnは1～3のいずれかの整数を表す)。

## 【0145】

(実施形態21) 前記金属含有種相が、アルミニウム含有種相、亜鉛含有種相、マグネシウム含有種相、カルシウム含有種相、チタン含有種相、バナジウム含有種相、コバルト含有種相、ニッケル含有種相、ジルコニウム含有種相、錫含有種相、アンチモン含有種相、クロム含有種相、ネオジム含有種相、鉛含有種相、テルル含有種相、バリウム含有種相、セシウム含有種相、鉄含有種相、モリブデン含有種相、又はその混合物を含む、実施形態20の変性粒子又は凝集体。

## 【0146】

(実施形態22) 前記粒子又は凝集体が、少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有種相を含む凝集体、又は少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類のシリコン含有種相を含む凝集体である、実施形態20の変性粒子又は凝集体。

## 【0147】

(実施形態23) 前記SFRが2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリンジニルオキシ、又はそれらの誘導体である、実施形態20の変性粒子又は凝集体。

## 【0148】

(実施形態24) -SFR基を含有する基 (-SFRは安定遊離ラジカル) が直接に結合している粒子を含む、変性粒子。

## 【0149】

(実施形態25) 前記粒子が、炭素生成物、炭素生成物以外の顔料、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体

、又はそれらの混合物である、実施形態24の変性粒子。

【0150】

(実施形態26) 前記粒子が、グラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、又はそれらの混合物である、実施形態24の変性粒子。

【0151】

(実施形態27) 前記粒子が、カーボンブラックである、実施形態24の変性粒子

【0152】

(実施形態28) 前記SFRが、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である、実施形態24の変性粒子又は凝集体。

【0153】

(実施形態29) 次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

-X-SFR-

(SFRは安定遊離ラジカルを表し、且つXは前記粒子に直接に結合し、少なくとも1種類の重合可能モノマーにより形成されたポリマーを表す)。

【0154】

(実施形態30) 前記粒子が、炭素生成物、炭素生成物以外の顔料、金属酸化物、金属水酸化物、少なくとも1種類のシリコン含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、少なくとも1種類の金属含有種相及び少なくとも1種類の炭素相を含む凝集体、又はその混合物である、実施形態29の変性粒子。

【0155】

(実施形態31) 前記粒子が、グラファイト、カーボンブラック、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、又はそれらの混合物である、実施形態29の変性粒子。

【0156】

(実施形態32) 前記粒子が、カーボンブラックである、実施形態29の変性粒子

【0157】

(実施形態33) 前記SFRが、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はその誘導体である、実施形態29の変性粒子又は凝集体。

【0158】

(実施形態34) 前記重合可能なモノマーが、ビニル又はジエン含有モノマーである、実施形態29の変性粒子。

【0159】

(実施形態35) 結合したビニル又はジエン置換芳香族基又はアリル基を持つ粒子を、活性遊離ラジカル源及び安定遊離ラジカル源と反応させることを含む、実施形態1の変性粒子の調製方法。

【0160】

(実施形態36) 実施形態1の変性粒子を、重合可能なビニル又はジエン含有モノマーと反応させることを含む、実施形態13の変性粒子調製方法。

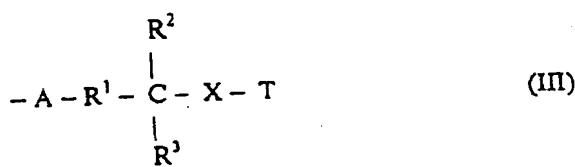
【0161】

(実施形態37) 安定遊離ラジカルを、粒子と共に80℃以上の温度に加熱することを含む、実施形態24の変性粒子調製方法。

【0162】

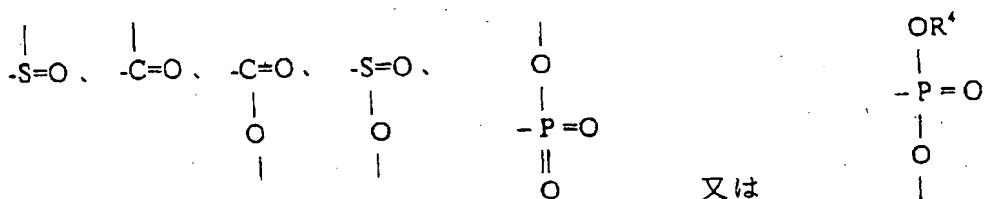
(実施形態38) 次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子：

【化34】



(Aは、少なくとも1種類の芳香族基あるいは少なくとも1種類のアルキル基を表し；  
 $\text{R}^1$ は、結合、アリーレン基、アルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OR}^4-$ 、  
 $-\text{NR}^4-$ 、

【化35】

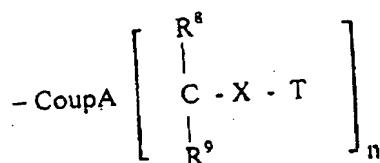


$\text{R}^2$ を表し ( $\text{R}^4$ は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基)；  
 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、  
 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{NHR}^5$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^5$ 又は $-\text{SR}^5$ を表し ( $\text{R}^5$ は、同一であっても異なる  
 いてもよく、アルキル基又はアリール基)；Xは、少なくとも1種類の重合可能なビニ  
 ル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し；且つTは、停止部分を表す)

【0163】

(実施形態39) (a) 少なくとも1種類の炭素相及び少なくとも1種類の金属含有  
 有種相を含む凝集体、少なくとも一種類の炭素相及び少なくとも一種類のシリコン含有種  
 相を含む凝集体、金属酸化物、又は金属水酸化物、並びに (b) 前記粒子又は凝集体に結  
 合しており、且つ以下の式を持つ基を含む、変性粒子又は凝集体：

【化36】



(CoupAは、 $\text{S}_i$ に基づく基、 $\text{T}_i$ に基づく基、 $\text{C}_i$ に基づく基、又は $\text{Z}_i$ に基づく  
 基を表し； $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、ア  
 リール基、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{NHR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{10}$ 、又は $-\text{SR}^{10}$ を表し ( $\text{R}^1$

<sup>0</sup> は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基) ; X は、少なくとも 1 種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーにより形成されたポリマーを表し; T は停止部分、及び n は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す)。

## 【0164】

(実施形態 40) 次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子:

- X - T

(X は、前記粒子に直接に結合しており、且つ少なくとも 1 種類の重合可能なモノマーにより形成されるポリマーを表し; 且つ T は停止部分を表す)。

## 【0165】

(実施形態 41) 少なくとも 1 種類のエラストマー及び実施形態 38 の凝集体、及び随意にカップリング剤を含む、エラストマー組成物。

## 【0166】

(実施形態 42) 前記エラストマーが、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、エマルジョン SBR、液体 SBR、官能化 SBR、NBR、ブチルゴム、EPDM、EPM 又は 1, 3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、又はその誘導体に基づく又は含むホモ又はコポリマーを含む、実施形態 42 のエラストマー組成物。

## 【0167】

(実施形態 43) 架橋剤、補強充填剤、カップリング剤、加工補助剤、エクステンダー油、抗劣化剤、又はその組合せをさらに含む、実施形態 41 のエラストマー組成物。

## 【0168】

(実施形態 44) シリカ、カーボンブラック又はその混合物をさらに含む、実施形態 41 のエラストマー組成物。

## 【0169】

(実施形態 45) シリカ、カーボンブラック、有機結合基を持つ変性カーボンブラック、変性シリカ、少なくとも一部をシリカで被覆されたカーボンブラック、少なくとも 1 種類の炭素相及び少なくとも 1 種類のシリコン含有種相を含む凝集体、少なくとも 1 種類の炭素相及び少なくとも 1 種類の金属含有種相を含む凝集体、又はその組合せをさらに含む、実施形態 41 のエラストマー組成物。

## 【0170】

(実施形態 46) 前記エラストマー組成物が、20 ~ 100 °C の高温において低ヒステレシスを持つ、実施形態 41 のエラストマー組成物。

## 【0171】

(実施形態 47) 実施形態 41 のエラストマー組成物を含む、タイヤ又はそのコンパウンド。

## 【0172】

(実施形態 48) 実施形態 41 のエラストマー組成物より作られた成分を少なくとも 1 種類含む、製品。

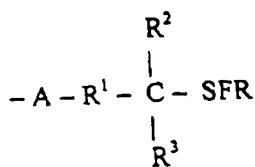
## 【0173】

(実施形態 49) 前記製品が、タイヤ部分、タイミングベルト、又は動力伝達ベルトである、実施形態 48 の製品。

## 【0174】

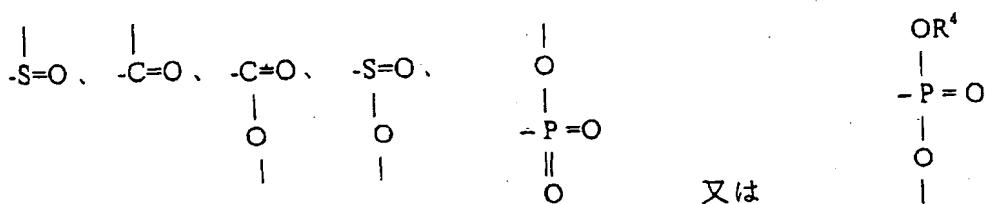
(実施形態 50) (a) 引き抜き可能な陽子を含み、且つ前記陽子が引き抜かれた場合に炭素中心ラジカルが残る基を伴う芳香族基又はアルキル基を持つ粒子を、(b) 活性遊離ラジカル源、及び (c) 安定遊離ラジカル源と反応させることを含む、次式の結合基を有する粒子を含む変性粒子の製造方法:

## 【化 37】



(Aは、芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

【化38】

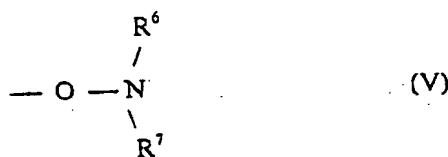


を表し (R<sup>4</sup>は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基)；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し (R<sup>5</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基)；Xは、少なくとも1種類の重合可能なビニル又はジエン含有モノマーより形成されるポリマーを表し；且つTは停止部分を表す)。

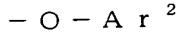
【0175】

(実施形態51) 前記SFRが、次式である、実施形態1の方法：

【化39】



又は



(V I)

(R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、それぞれ置換型又は非置換型のアルキル又はシクロアルキル基を示し、又はR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、一つになりシクロアルキル基を形成し；Ar<sup>2</sup>は型芳香族基を表す)。

【0176】

(実施形態52) 前記粒子が、炭素生成物、金属酸化物、金属水酸化物又はそれらの混合物である、実施形態50の方法。

【0177】

(実施形態 5 3) 前記粒子が、グラファイト、ガラス様カーボン、活性チャコール、カーボンファイバー、活性炭、又はそれらの混合物である、実施形態 5 0 の方法。

【0178】

(実施形態 5 4) 前記粒子が、カーボンブラックである、実施形態 5 0 の方法。

【0179】

(実施形態 5 5) 前記粒子が、シリコン含有種相及び炭素相を含む凝集体である、実施形態 5 0 の方法。

【0180】

(実施形態 5 6) 前記粒子が、金属含有種相及び炭素相を含む凝集体である、実施形態 5 0 の方法。

【0181】

(実施形態 5 7) 前記安定遊離ラジカル源が、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリンジニルオキシ、又はそれらの誘導体である、実施形態 5 0 の方法。

【0182】

(実施形態 5 8) 前記活性遊離ラジカル源が、有機酸化物又はアゾ開始剤を含む、実施形態 5 0 の方法。

【0183】

(実施形態 5 9) 前記活性遊離ラジカル源が、過酸化ベンゾイルである、実施形態 5 0 の方法。

【0184】

(実施形態 6 0) 前記活性遊離ラジカルが、t-ブチル過酸化物を含む、実施形態 5 0 の方法。

【0185】

(実施形態 6 1) 引き抜き可能な陽子を持ち、且つこの陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残すことができる前記基が、オレフィン結合のアルファ位に水素原子を持つアルキル基又はアルケン基を含む、実施形態 5 0 の方法。

【0186】

(実施形態 6 2) 引き抜き可能な陽子を持ち、且つこの陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残すことができる前記基が、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル基を含む、実施形態 5 0 の方法。

【0187】

(実施形態 6 3) 前記C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル基が、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又はヘキシル基である、実施形態 6 2 の方法。

【0188】

(実施形態 6 4) 前記C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル基が、エチル基である、実施形態 6 2 の方法。

【0189】

(実施形態 6 5) 前記芳香族基又はアルキル基をまず粒子上に結合し、続いて引き抜き可能な陽子を含む持ち、且つこの陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す前記基を前記芳香族基又はアルキル基上に結合する、実施形態 5 0 の方法。

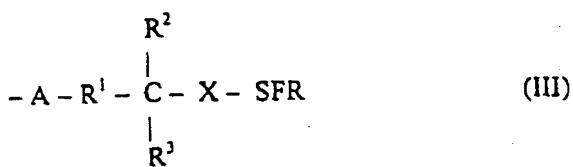
【0190】

(実施形態 6 6) 引き抜き可能な陽子を含む持ち、且つこの陽子の引き抜きにより炭素中心ラジカルを残す結合基を持つ芳香族基又はアルキル基をまず形成し、続いてこの芳香族基又はアルキル基を、直接に粒子に結合する、実施形態 5 0 の方法。

【0191】

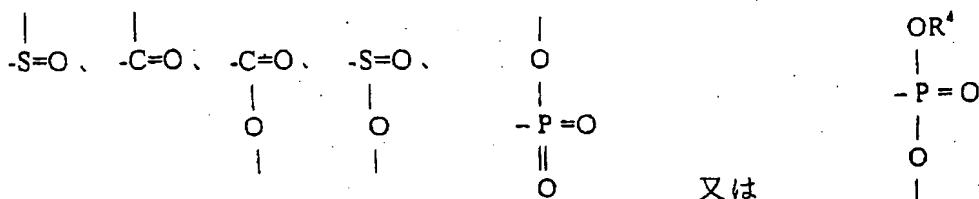
(実施形態 6 7) さらに前記変性粒子を重合可能なモノマーと反応させて、次式の結合基を持つ粒子を含む変性粒子を形成させる、実施形態 5 0 の方法：

【化40】



(Aは、芳香族基あるいはアルキル基を表し；R<sup>1</sup>は、結合、アリーレン基、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-OR<sup>4</sup>-、-NR<sup>4</sup>-、

【化41】



を表し (R<sup>4</sup>は、アルキル又はアルキレン基、あるいはアリール又はアリーレン基)；R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、水素、アルキル基、アリール基、-OR<sup>5</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>又は-SR<sup>5</sup>を表し (R<sup>5</sup>は、同一であっても異なっていてもよく、アルキル基又はアリール基)；SFRは安定遊離ラジカルを表し；Xは少なくとも1種類の重合可能なモノマーより形成されたポリマーを表す。

【0192】

(実施形態68) 前記重合可能なモノマーが、ビニル又はジエン含有モノマーである、実施形態67の方法。

【0193】

(実施形態69) さらに、-SFR基を停止させることを含む、実施形態67の方法。

【0194】

(実施形態70) 前記停止が、不均化反応によって-SFR基を陽子で置換すること、又はSFR基以外の化学基での交換によって行う、実施形態69の方法。

【0195】

(実施形態71) 前記化学基が、ヒドロキシ基又はハロゲン基である、実施形態70の方法。

【0196】

(実施形態72) レジン粒子及び実施形態38の変性粒子を含む、トナー組成物。

【0197】

(実施形態73) レジン粒子及び実施形態39の変性粒子を含む、トナー組成物。

【0198】

(実施形態74) レジン粒子及び実施形態40の変性粒子を含む、トナー組成物。

【0199】

(実施形態75) インクビヒクル及び実施形態38の変性粒子を含む、インク組成物。

【0200】

(実施形態76) インクビヒクル及び実施形態39の変性粒子を含む、インク組成物。

【0201】

(実施形態77) インクビヒクル及び実施形態40の変性粒子を含む、インク組成物。

【0202】

(実施形態78) インクジェットインクビヒクル及び実施形態38の変性粒子を含む、インクジェットインク組成物。

【0203】

(実施形態79) インクジェットビヒクル及び実施形態39の変性粒子を含む、インクジェット組成物。

【0204】

(実施形態80) インクジェットビヒクル及び実施形態40の変性粒子を含む、インクジェット組成物。

【0205】

(実施形態81) 溶媒及び実施形態38の変性粒子を含む、コーティング組成物。

【0206】

(実施形態82) 溶媒及び実施形態39の変性粒子を含む、コーティング組成物。

【0207】

(実施形態83) 溶媒及び実施形態40の変性粒子を含む、コーティング組成物。

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 99/23174</b>
C09C 1/56, 3/08, 3/10, 3/00, C09D 7/12, 11/00, G03G 9/09, C08J 3/215			(43) International Publication Date: 14 May 1999 (14.05.99)
(21) International Application Number:	PCT/US98/22838		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW. ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) International Filing Date:	29 October 1998 (29.10.98)		
(30) Priority Data:			
08/962,244	31 October 1997 (31.10.97)	US	
08/968,299	12 November 1997 (12.11.97)	US	
09/089,363	3 June 1998 (03.06.98)	US	
(71) Applicant:	CABOT CORPORATION [US/US]; 75 State Street, Boston, MA 02109-1806 (US).		
(72) Inventors:	WHITEHOUSE, Robert, S.; 159 Reed Street, Lexington, MA 02173 (US). DEVONPORT, Wayne; 246 Lancaster Drive, Tewksbury, MA 01876 (US). WARLEY, Russell, L.; 796 Pasadena Drive, Erie, Pa 16505 (US). RAWALPALLY, Thimma, R.; 6173 East Old Marion Highway, Florence, SC 39506 (US). TU, Hairuo; 7 Brookside Lane, Burlington, MA 01802 (US).		
(74) Agents:	LANDO, Michelle, B.; Cabot Corporation, Billerica Technical Center, 157 Concord Road, Billerica, MA 01821-7001 (US) et al.		
(54) Title:	PARTICLES HAVING AN ATTACHED STABLE FREE RADICAL, POLYMERIZED MODIFIED PARTICLES, AND METHODS OF MAKING THE SAME		
$  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \\    \\  -A-R^1-C-SFR \quad (I) \\    \\  \text{R}^2  \end{array}  \quad  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \\    \\  -\text{CoupA} \left[ \begin{array}{c} \text{R}^1 \\   \\ \text{C}-X-SFR \end{array} \right]_n \quad (II) \\    \\  \text{R}^3  \end{array}  \quad  \begin{array}{c}  \text{O}-\text{NR}^1-\text{S}-\text{OR}^1-\text{NR}^1, \quad \begin{array}{c} \text{S}=\text{O}, \quad \text{C}=\text{O}, \quad \text{S}=\text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad (I) \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{O} \quad (III)  \end{array}  $			
(57) Abstract	<p>A modified particle is disclosed wherein a particle has an attached group having formula (I), wherein A represents an aromatic group or an alkyl group; R<sup>1</sup> represents a bond, an arylene group, an alkylene group (i), (ii) or (iii), wherein R<sup>4</sup> is an alkyl or alkylene group or an aryl or arylene group; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, which can be the same or different, represent hydrogen, an alkyl group, an aryl group, -OR<sup>5</sup>, -NHR<sup>5</sup>, -NR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>, or -SR<sup>5</sup>, wherein R<sup>5</sup>, which is the same or different, represents an alkyl group or an aryl group; and SFR represents a stable free radical. Also disclosed is a modified particle or aggregate having attached a group having formula (II), wherein CoupA represents an Si-containing group, a Ti-containing group, a Cr-containing group or a Zr-containing group; R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup>, which can be the same or different, represent hydrogen, an alkyl group, an aryl group, -OR<sup>10</sup>, -NHR<sup>10</sup>, -NR<sup>10</sup>R<sup>10</sup>, or -SR<sup>10</sup>, wherein R<sup>10</sup> represents an alkyl group or an aryl group; SFR represents a stable free radical; and n is an integer of from 1 to 3. A modified particle having an attached -SFR or -X-SFR is additionally disclosed. Also, modified particles with attached polymers are also disclosed as well as methods of making the modified particles.</p>		